АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

3222
17 O. N. E. R. A.
Service de Documentation
20 AOUT 1947

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXI

5

ВЫПУСК

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1947 ЛЕНИНГРАД

Наряду с исследованием структуры кристаллов желтой кровян соли основного моноклинного типа мы определяли также структу кристаллов тетрагонального типа. Рентгеновское исследование эт кристаллов по методам Лауэ, вращения, колебания и Вейссенберга казало большое сходство структур кристаллов обоих типов. В обо случаях мы имеем дело со слоистыми структурами, причем строен элементарного слоя желтой кровяной соли («двухмерный кристалл и в моноклинном и в тетрагональном типе одинаково. Эти два типа р личаются законом упаковки слоев по перпендикуляру к плоскости базис В моноклинном типе мы имеем дело с двухслойной структурой, а в тетр гональном типе — с четырехслойной. Лауэсимметрия, как видно снимка (рис. 1), $C_{4h}={}^{4}/_{m}$. Лауэграммы, снятые перпендикулярно оси показывают, как и следовало ожидать, горизонтальную плоскость си метрии.

Длина периода C_t из рентгенограмм вращения и Вейссенберга оказала равной $C_t = 33{,}63$ Å $= 4\cdot 8{,}4_1$Å ($8{,}4_1$Å равно толщине одного элемента ного слоя). Направления осей X_t и Y_t в плоскости базиса показаны лауэграмме, они легко определяются по более далеким зональным элли сам, так как проходят через точки пересечения эллипсов друг с друго Рентгенограммы колебания, вращения и вейссенбергограммы по коорд натным осям дали длину периодов, как и в моноклинном типе:

$$a=b=9{,}35\ \text{Å}.$$

Таким образом, в элементарной ячейке тетрагонального типа содержит $Z=8$ весовых частиц.

Индицирование вейссенбергограмм дало статистику индексов, с п мощью которой были определены следующие законы погасаний:

$$hkl{-}h+k+l=2n;\ hk0{-}h=2n,\ k=2n,\ 00l{-}l=4n.$$

Как показывает сравнение с рациональными таблицами для опред ления рентгеновских групп (4), эти погасания приводят нас к рентгено ской группе № 48, имеющей диффракционный символ ${}^{4}/_{m}J^{4}{}_{1}/a$ и соде жащей единственную пространственную группу : $C^{6}_{4m} - J4_1/a$.

Выводы

1. Желтая кровяная соль из водных растворов иногда выпадает в ви кристаллов с тетрагональной симметрией (политипная форма). Указ типичный вид лауэграммы тетрагонального кристалла.

2. Размеры элементарной ячейки тетрагональных кристаллов желт кровяной соли:

$$a=9{,}35\ \text{Å};\quad c=33{,}63\ \text{Å}.$$

В элементарной ячейке содержится $Z = 8$ весовых частиц $K_4Fe(CN)$ $3H_2O$. Решетка Бравэ объемноцентрированная.

3. Законы погасаний: hkl только с $h+k+l=2n$; $hk0$ только $h=2n$ и $k=2n$ и $00l$ только с $l=4n$ приводят к рентгеновской груп № 48 $4|m - J4_1|a$, содержащей единственную пространственную груп $C^{6}_{4h} - J4_1|a$.

Физико-химический институт
им. Карпова
Рентгеновская лаборатория
Москва

Поступила
15. XI. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Wyroubow, Ann. de Chimie, 16, 280—808, 1869.
2. В. А. Поспелов и Г. С. Жданов, Журн. физ. хим. (печат.).
3. Г. С. Жданов и В. А. Поспелов, Политипия кристаллов желтой кровян соли (доклад на сессии Федоровского института в Ленинграде 21 мая 1946 г.), Сбо ник трудов Института кристаллографии АН СССР (печат.); Acta Physicochimi URSS (печат.).
4. Г. С. Жданов и В. А. Поспелов, ЖЭТФ, 15, 709, 1945.

К ст. *Г. С. Жданова* и *В. А. Поспелова*

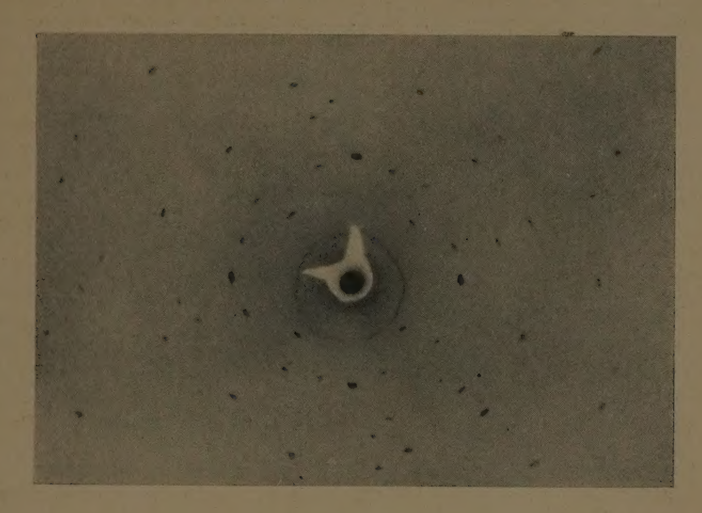


Рис. 1 (к стр. 521)

К ст. *Г. С. Жданова* и *М. М. Уманского*

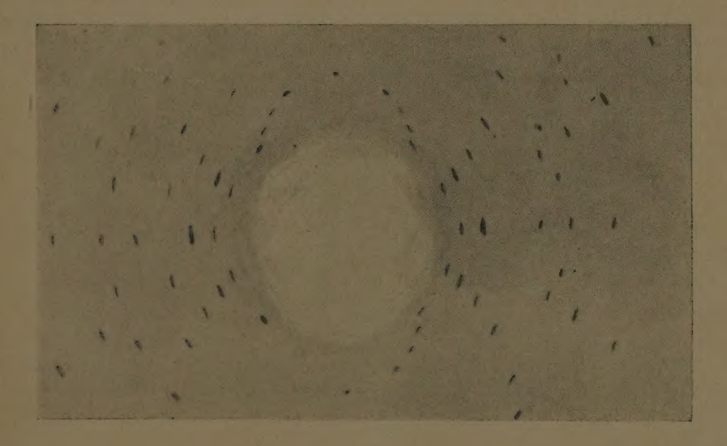


Рис. 2 (к стр. 523)

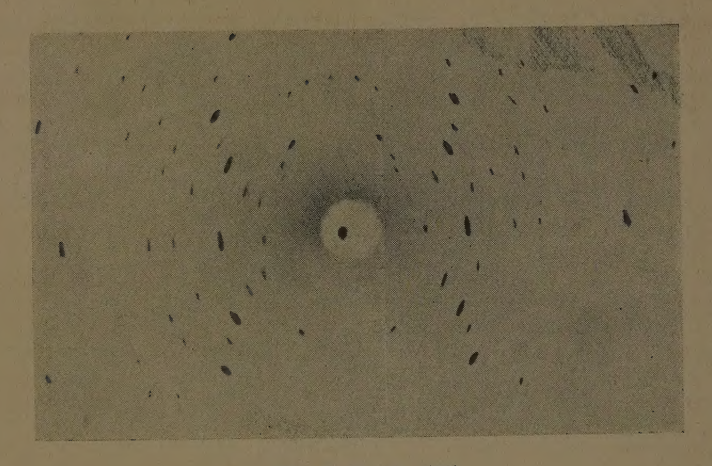


Рис. 3 (к стр. 523)

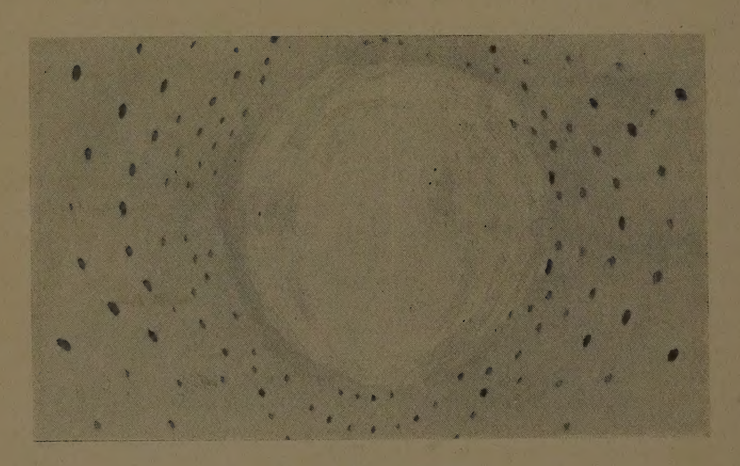


Рис. 4 (к стр. 523)

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ДИНИТРОНАФТАЛИНОВ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ И РОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППЫ КРИСТАЛЛОВ 1-8-ДИНИТРОНАФТАЛИНА

Г. С. Жданов и М. М. Уманский

Кристаллы 1,8-динитронафталина были получены кристаллизацией з раствора в ацетоне в лаборатории строения вещества нашего Института. Кристаллы представляли собой либо прямоугольные вытянутые ризмы, либо прямоугольные таблетки (рис. 1). С этих кристаллов были яты лауэграммы по трем взаимно перпендикулярным осям, которые всех случаях обнаруживали две взаимно перпендикулярные линии мметрии. Таким образом, рентгенограммы Лауэ, в соответствии с габитусом, подтверждают принадлежность кристаллов 1,8-динитронафталина к ромбической сингонии; лауэсимметрия D_{2h} — mmm.

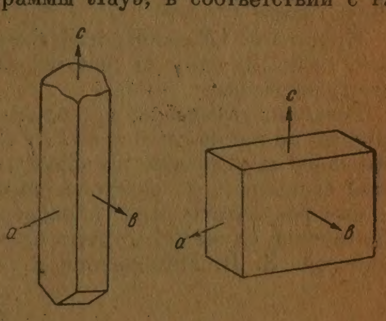


Рис. 1

Внешний вид лауэграмм, снятых осям a и b (рис. 2 и 3), отличается внешнего вида лауэграммы по оси (рис. 4). На лауэграммах по осям и b хорошо видны семейства зональых эллипсов, пересекающих ось c. а лауэграмме по оси c зональные эллипсы менее выражены и равномерно уппируются вокруг осей a и b. Эти обенности лауэграмм привели нас заключению, что периоды по осям a и b имеют значительно бо́льшую ину, чем период по оси c. Рентгеносъемки с монохроматическим излунием подтвердили наше заключение. В ходе рентгеновского исследония мы считаем полезным использовать отмеченную особенность лауэамм для предварительного суждения о соотношении периодов по разчным осям кристалла. Исследование кристалла 1,5-динитронафталина м. второе сообщение) дало дополнительный материал, подтверждающий авильность сделанного нами наблюдения.

Для определения размеров ромбической ячейки кристалла 1,8-динитрофталина были сняты рентгенограммы вращения и колебания по [100] [001] на медном и молибденовом излучениях. Длина периода по [010] ла определена из экваториальных вейссенбергограмм, снятых по [100] [001] на медном излучении. Размеры элементарной ячейки таковы:

$$a=11{,}39,\quad b=15{,}15,\quad c=5{,}40\,\text{Å}.$$

ользуясь значением плотности $\sigma_{пикн}=1{,}46$, по определению В. Г. Васильева, находим число молекул в элементарной ячейке $Z = 3{,}80 \approx 4$. тсюда рентгенографическая плотность $\sigma_x = 1{,}53$; заметное расхождение экспериментально измеренной плотностью требует дальнейшего вынения.

Статистика индексов, необходимая для определения пространственной уппы, была получена на основании индицирования вейссенбергограмм. ри этом было установлено отсутствие закономерных погасаний для реф-

лексов типа $0kl$ и $hk0$. Отсюда однозначно вытекает отсутствие погасани для рефлексов общего типа hkl, что говорит о примитивности элементар ной ячейки. Рефлексы частного типа $h00$, $0k0$, $00l$ наблюдались тольк с четными индексами, т. е. при $h = 2n$, $k = 2n$, $l = 2n$. Как показываю рациональные таблицы для определения рентгеновских групп [1], наблю денные погасания однозначно приводят к рентгеновской группе № 11 содержащей единственную пространственную группу $D_2^4 - P2_12_12_1$ Вытекающее отсюда отсутствие закономерных погасаний рефлексов $h0$ мы не считали необходимым проверить на опыте.

Рентгеновское исследование кристалла 1,8-динитронафталина уста навливает точечную группу симметрии $D_2 = 222$ и однозначно показы вает, что этот кристалл не обладает центром симметрии [2].

Как вытекает из статистики кристаллических структур, данной В. Но вацким [3], и из результатов геометрического анализа плотных упаково сложных по форме молекул, проведенного А. И. Китайгородским [4 элементами симметрии органических кристаллов чаще всего должн быть плоскости скольжения и винтовые оси 2-го порядка. Симметри кристалла 1,8-динитронафталина находится в согласии с выводами и этих работ, так как в этом кристалле имеются только винтовые оси сим метрии 2-го порядка, принадлежащие к трем взаимно перпендикулярны семействам.

Кристаллы 1,8-динитронафталина выбирают пространственную групп $D_2^4 - P2_12_12_1$, одну из трех «излюбленных» органическими кристаллам пространственных групп.

Рентгенографическое исследование строения динитронафталинов пре принято по инициативе проф. Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной. Предв рительное определение элементарной ячейки и пространственной групп было выполнено по рентгенограммам, снятым Е. И. Казанцевой. Пол ченные результаты были проверены З. В. Минервиной и Е. А. Шуга Пользуемся случаем выразить благодарность В. Г. Васильеву, Е. И. К занцевой, З. В. Минервиной и Е. А. Шугам.

Выводы

1. Кристаллы 1,8-динитронафталина относятся к ромбической систем Точечная группа симметрии на основании рентгеновского анализа $D_2 - 2$ (центр симметрии отсутствует).

2. Размеры осей элементарной ячейки: $a = 11{,}39$ Å; $b = 15{,}15$ $c = 5{,}40$ Å. Пикнометрическая плотность $\sigma_{пикн} = 1{,}46$. Число молек в элементарной ячейке $Z = 4$. Рентгенографическая плотность $\sigma_x = 1{,}5$

3. Погасания $h00$, $0k0$, $00l$ при $h = 2n+1$, $k = 2n+1$ и $l = 2n+$ однозначно определяют пространственную группу $D_2 - P\ 2_12_12_1$ с пр митивной решеткой Бравэ.

4. Пространственная группа кристалла 1,8-динитронафталина D с двойными винтовыми осями—одна из излюбленных органическими кр сталлами пространственных групп.

5. Отмечена характерная особенность лауэграмм, позволяющая к чественно судить, по внешнему виду лауэграмм, о соотношении размер осей кристаллов.

Физико-химический институт им. Карпова
Рентгеновская лаборатория
Москва

Поступи
26.XI.19

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Жданов и В. Поспелов, ЖЭТФ **15**, 709, 1945.
2. Г. Жданов, ЖЭТФ, **15**, 703, 1945.
3. W. Nowacki, Helv. Chim. Acta **25**, 863, 1942.
4. А. И. Китайгородский, Acta Phys. Chim URSS, **21**, 899, 1946.

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ДИНИТРОНАФТАЛИНОВ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ И ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППЫ КРИСТАЛЛА 1,5-ДИНИТРОНАФТАЛИНА

Н. Г. Севастьянов, Г. С. Жданов и М. М. Уманский

Кристаллы 1,5-динитронафталина были получены кристаллизацией раствора в ацетоне в лаборатории строения вещества под руководством Г. Васильева. Кристаллы имели игольчатую форму (рис. 1) и, как показали первые гониометрические измерения, обнаруживали две вертикальные плоскости симметрии. Расположение нормалей к отражающим граням 1, 2, 3 зоны [001] показано на рис. 2, на котором следы двух взаимно перпендикулярных плоскостей симметрии отмечены буквами P_1 и P_2. Угол между гранью 2 и осью $a_0 \sim 25°$. Отсюда $b_0 : a_{0\,\text{крист}} = 1 : \text{ctg}\ 25° =$

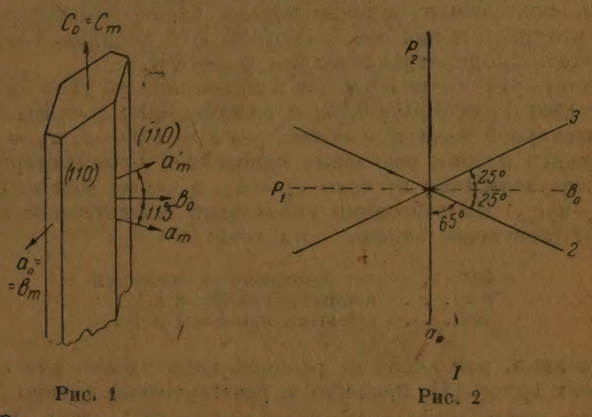


Рис. 1 Рис. 2

: 2, 14. Эти данные первоначально привели к предположению, что кристалл 1,5 - динитронафталина относится к ромбической сингонии, в соответствии с чем были выбраны ортогональные оси: a_0, b_0 и c_0.

Однако дальнейшее исследование обнаружило, что истинная симметрия кристаллов — моноклинная. Направления моноклинных осей, отмеченных индексом m, также показаны на рис. 1. Ромбические «кристаллы» представляли собой равномерно развитые двойники с плоскостью двойникования a_0c_0 (плоскость P_2). Истинная моноклинная плоскость b_0c_0 (плоскость P_1) у обоих кристаллов двойника совпадает. Сочетание двух плоскостей симметрии P_1 и P_2 приводит к повышению симметрии двойника. Лауэ-симметрия двойника, в соответствии с его габитусом, D_{2h}—mmm.

На лауэграммах двойника 1,5-динитронафталина в еще более резкой форме, чем для кристалла 1,8-динитронафталина (см. сообщение I), была обнаружена асимметрия в расположении зональных эллипсов, группировавшихся вдоль оси c_0. Эта особенность лауэграмм связана с очень малой длиной периода ($c_0 = 3{,}7$ Å).

Предварительное определение элементарной ячейки 1,5-динитронафталина было произведено в 1945 г. с помощью рентгенограммы вращения по [001] и рентгенограмм Вейссенберга по [001], снятых Е. И. Казанцевой на K — Cu-излучении. Из снимка вращения и экваториальной вейс-

сенбергограммы было найдено: $a_0 = 16{,}4$ Å; $b_0 = 7{,}6_5$; $c_0 = 3{,}7$Å. Отсюд $b_0 : a_{0\,рентг} = 1 : 2{,}14$, что хорошо согласуется с найденным выше кристалло графическим отношением осей. Пользуясь значением плотности $\sigma_{пикн} = 1{,}62$ (по определению В. Г. Васильева), получаем число молекул в эле ментарной ячейке $Z = \frac{\sigma \cdot v}{м \cdot m_н} = \frac{1{,}62 \cdot 464}{218 \cdot 1{,}66} = 2{,}07 \sim 2$ молекулы.

Рентгенограмма Вейссенберга по [001] первой слоевой линии показал расщепление узловых прямых на дублеты, параллельные оси a^*_0, с рас стоянием между линиями дублетов $\sim \frac{1}{6} b_0^*$. Анализ всех рентгенограм двойника (Лауэ, вращения, Вейссенберга), а также специально снимав шейся серии рентгенограмм колебания привел к определению истинно моноклинной ячейки. Формулы преобразования псевдоромбических осе к моноклинным осям таковы:

$$a_m \cos\beta = b_0, \quad b_m = a_0, \quad c_m = c_0, \quad \beta \approx 105°.$$

В 1946 г. моноклинная ячейка была подтверждена детальным рентгено ским исследованием Н. Г. Севастьянова, которому удалось обнаружит моноклинный кристалл 1,5-динитронафталина без заметных следов двой ника. С этого кристалла по трем осям моноклинной ячейки были снят лауэграммы, показавшие наличие только одной плоскости симметри и перпендикулярной к ней оси симметрии 2-го порядка. Следовательн лауэ-симметрия 1,5-динитронафталина $C_{2h} - 2/m$.

В результате уточнения периодов и моноклинного угла было найден $a_m = 7{,}81 \pm 0{,}02$; $b_m = 16{,}02 \pm 0{,}04$; $c_m = 3{,}62 \pm 0{,}01$; $\beta = 101°30'$. Отсюд объем элементарной ячейки $v = 444$Å^3 и $Z = 1{,}99 \sim 2$, $\sigma_x = 1{,}63$.

Моноклинная ячейка позволила однозначно проиндицировать сери рентгенограмм колебания по осям a_m и b_m, а также вейссенбергограмм по осям b_m и c_m. На основании полученной статистики индексов был установлены следующие законы погасаний:

hkl . . .	нет закономерных погасаний
h0l . . .	погашены при $h = 2n + 1$
0k0 . . .	погашены при $k = 2n + 1$

Эти погасания, как видно из рациональных таблиц для определени рентгеновских групп [1], приводят к рентгеновской группе № 5, соде жащей единственную пространственную группу $C_{2h}^5 - P2_1|c$. Как и в слу чае кристалла 1,8-динитронафталина, рентгеноанализ приводит к одн значному определению симметрии, устанавливая наличие центра симм трии в кристалле 1,5-динитронафталина. В этом кристалле имеются об вида излюбленных органическими кристаллами элементов симметрии пр странс енных групп: плоскости скольжения и винтовые оси 2-го поря ка. Пространственная группа $C_{2h}^5 - P2_1|a$, по В. Новацкому и А. И Китайгородскому,— наиболее часто встречаемая и наиболее вероятн пространственная группа для органических кристаллов.

Предварительный анализ расположения молекул в ячейке показа центры симметрии молекул 1,5-динитронафталина занимают в ячей двухкратное центросимметричное положение 2(a) : 000 и $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$. Мал величина периода по оси c (3,62Å) хорошо согласуется с плоской модел молекулы 1,5-динитронафталина, в которой плоскости нитрогрупп, в роятно, совпадают с плоскостью бензольных колец. Плоскости молек параллельны или наклонны под небольшим углом к плоскости (*ab* ячейки. Геометрический анализ возможного размещения молекул, а такж анализ интенсивности ряда рефлексов позволяет довольно точно фикс ровать положение молекулы относительно осей a_m и b_m. Мы надеем

учить подтверждение и уточнение результатов геометрического ана-
а структуры, а также провести измерение координат атомов на осно-
ии более детального анализа интенсивностей и построения двухмерно-
яда электронной плотности.

Выражаем нашу благодарность В. Г. Васильеву и Е. И. Казанцевой
помощь в проведении данного исследования.

Выводы

. Кристаллы 1,5-динитронафталина относятся к моноклинной системе.
ечная группа симметрии на основании рентгеновского анализа C_{2h} —
(центр симметрии присутствует). Кристаллы 1,5-динитронафталина
го образуют двойники по (100) с ромбической симметрией.

. Размеры осей элементарной ячейки: $a = 7{,}81 \pm 0{,}02$; $b = 16{,}02 \pm$
04; $c = 3{,}62 \pm 0{,}01$; $\beta = 101°30'$. Пикнометрическая плотность $\sigma_{пикн} =$
,62. Число молекул в элементарной ячейке $Z=2$. Рентгенографическая
тность $\sigma_x = 1{,}63$.

. Погасания (hkl — нет погасаний, $h0l$ — погасания при $h = 2n+1$,
— погасания при $k = 2n+1$) однозначно определяют пространствен-
группу $C_{2h}^5 - P2_1/a$. Решетка Бравэ примитивная.

. Кристалл 1,5-динитронафталина принадлежит к пространственной
ппе C_{2h}^5 с двойными винтовыми осями и плоскостями скольжения, чаще
го встречаемой среди органических кристаллов.

. Плоские центросимметричные молекулы 1,5-динитронафталина в кри-
лле занимают двухкратные центросимметричные положения 2(a) : 000
$\frac{1}{2}0$. Плоскости молекул параллельны или образуют небольшой угол
лоскостью (001) кристалла.

Физико-химический институт
им. Карпова
Рентгеновская лаборатория
Москва

Поступила
26.XI.1946

ЛИТЕРАТУРА

. С. Жданов и В. А. Поспелов, ЖЭТФ 15, 709, 1945.

ЛЕКТРОННЫЕ УРОВНИ И СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ НАФТАЛИНА

Л. А. Блюменфельд

В 1937 г. Скляр [1] предположил, что энергия поглощаемого кванта вета определяется разностью между основным и возбужденным энергеическими уровнями молекулы, возникающими в результате резонанса ежду разными валентными схемами, и рассчитал спектры поглощения екоторых сложных молекул.

Положение первой интенсивной полосы поглощения нафталина было ассчитано Фёрстером [2]. Из 42 канонических структур нафталина ёрстер учитывает лишь три структуры Кекуле, пренебрегая 39 струкрами с растянутыми связями, хотя они заметно сказываются на свойвах молекулы. По Шерману [3] учет 39 возбужденных структур снижает новной уровень на $0{,}67\alpha$ ($C+4{,}04\,\alpha$ вместо $C+3{,}37\,\alpha$)*. A priori совершенно очевидно, что возбужденный уровень снижается на ту же величину, энергия перехода, таким образом, не меняется. Кроме того, переход ежду основным и первым возбужденным состоянием следует относить к интенсивной полосе (~2820 Å), а к первой полосе (~3193 Å). Исслевания симметрии уровней Фёрстером не производились.

Из изложенного ясно, что результаты Фёрстера требуют проверки; м более, что Фёрстер сделал слишком далеко идущие выводы, распроранив этот расчет на более сложные углеводороды. Представляется тересным рассчитать энергетические уровни нафталина с учетом всех руктур.

Вековое уравнение 42-й степени приводится с помощью теории групп четырем уравнениям 16-, 10-, 10- и 6-й степени. Это приведение эквилентно разложению группы перестановок спиновых функций молекулы неприводимые части.

Подобное разложение для молекулы нафталина (группа симметрии D_{2h}) ло проведено Германом [4] и (в его обозначениях) выглядит так:

$$\Gamma = 16\Gamma_1 + 10\Gamma_3 + 10\Gamma_6 + 6\Gamma_8.$$

ыбирая из линейных комбинаций 42 канонических структур нафталина из них, которые преобразуются при симметрических операциях группы $_{2h}$ как неприводимые представления Γ_1, Γ_3, Γ_6 и Γ_8 (таблица характеров приводимых представлений группы симметрии D_{2h} дана, например, рманом [5]), можно найти матричные элементы всех четырех вековых авнений.

Матричные элементы уравнения 16-й степени приведены у Шермана [3]. же нашел низший энергетический уровень $E_1 = C + 4{,}04\,\alpha$. Ниже иведены матричные элементы остальных уравнений, найденные по «меду островов» Паулинга [6].

При решении методом Джемса — Куллиджа [7] ближайший к основму уровень был найден в уравнении 16-й степени симметрии Γ_1 и окася равным $E_2 = C + 2{,}01\,\alpha$. Следующий корень принадлежит к симтрии $\Gamma_6: E_3 = C + 1{,}81\,\alpha$. Как показал расчет, следующий корень го уравнения лежит выше, чем $C - \alpha$, что важно для дальнейшего счета. Наинизший уровень в уравнении $\Gamma_3: E_4 = C + 0{,}01\,\alpha$ и в урав-

* α — обменный интеграл, определяющий энергию обмена электрона между двумя дними атомами углерода. α всегда отрицателен.

Матричные элементы вековых уравнений

Симметрия Γ_3 *

$\frac{15}{4}\Big\vert-\frac{9}{4}$;	$\frac{3}{2}\Big\vert 0$;	$-\frac{3}{4}\Big\vert-\frac{3}{4}$;	$-\frac{3}{2}\Big\vert-\frac{3}{4}$;	$-\frac{2}{3}\Big\vert 0$;	$\frac{3}{4}\Big\vert\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{2}\Big\vert-3$;	$0\Big\vert\frac{3}{2}$;	$0\Big\vert-\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{2}\Big\vert-3$
	$\frac{3}{2}\Big\vert-\frac{3}{2}$;	$0/0$;	$\frac{3}{4}\Big\vert 0$;	$-\frac{3}{4}\Big\vert-\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{2}\Big\vert 0$;	$0/0$;	$0/0$;	$\frac{3}{8}\Big\vert\frac{3}{8}$;	$\frac{3}{8}\Big\vert-\frac{3}{8}$
		$0\Big\vert-\frac{9}{2}$;	$\frac{3}{2}\Big\vert 0$;	$0\Big\vert-3$;	$\frac{3}{4}\Big\vert\frac{3}{4}$;	$-\frac{3}{2}\Big\vert 0$;	$-\frac{3}{4}\Big\vert-\frac{9}{4}$;	$\frac{3}{2}\Big\vert-3$;	$-\frac{1}{4}\Big\vert-\frac{1}{2}$
			$\frac{15}{8}\Big\vert-\frac{3}{8}$;	$0/0$;	$0\Big\vert\frac{3}{4}$;	$-\frac{3}{4}\Big\vert-\frac{3}{4}$;	$-\frac{3}{2}\Big\vert-\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{8}\Big\vert\frac{9}{8}$;	$0/0$
				$3\Big\vert-9$;	$-\frac{3}{2}\Big\vert\frac{3}{2}$;	$0/0$;	$\frac{3}{2}\Big\vert-3$;	$0\Big\vert-3$;	$-\frac{3}{4}\Big\vert-\frac{3}{4}$
					$\frac{15}{4}\Big\vert-\frac{21}{4}$;	$-\frac{3}{2}\Big\vert 3$;	$0\Big\vert-\frac{3}{2}$;	$\frac{3}{2}\Big\vert-\frac{3}{4}$;	$0/0$
						$3\Big\vert-9$;	$0\Big\vert\frac{3}{2}$;	$-\frac{3}{4}\Big\vert-\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{4}\Big\vert-\frac{9}{4}$
							$\frac{15}{4}\Big\vert-\frac{27}{4}$;	$0\Big\vert-\frac{9}{4}$;	$-\frac{3}{2}\Big\vert\frac{9}{4}$
								$\frac{15}{8}\Big\vert-\frac{51}{8}$;	$0/0$
									$\frac{15}{8}\Big\vert-\frac{51}{8}$

* $\frac{15}{4}\Big\vert-\frac{9}{4}$, например, означает 15/4 $(C-E)$ — $9/4\alpha$, где E — искомая энергия, C — кулоновский, α — обменный интегралы.

$\frac{15}{8}\,\big\vert\,\frac{21}{8}$;	$-\frac{3}{4}\,\big\vert\,-\frac{3}{2}$;	$\frac{3}{2}\,\big\vert\,\frac{15}{4}$;	$-\frac{3}{2}\,\big\vert\,-3$;	$\frac{3}{4}\,\big\vert\,\frac{3}{2}$;	$0\,\big\vert\,-\frac{3}{2}$;	$-\frac{3}{2}\,\big\vert\,-\frac{3}{4}$;	$0\,\big\vert\,-\frac{3}{4}$;	%;	$\frac{8}{2}\,\big\vert\,\frac{3}{4}$;
	$\frac{3}{2}\,\big\vert\,-\frac{3}{2}$;	$-\frac{3}{4}\,\big\vert\,-\frac{9}{4}$;	$0\,\big\vert\,\frac{3}{2}$;	%;	%;	$\frac{3}{4}\,\big\vert\,\frac{9}{4}$;	$0\,\big\vert\,\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{2}\,\big\vert\,0$;	$-\frac{3}{4}\,\big\vert\,-\frac{3}{4}$;
		$\frac{15}{4}\,\big\vert\,\frac{3}{4}$;	$-\frac{3}{4}\,\big\vert\,-\frac{15}{4}$;	$0\,\big\vert\,\frac{3}{2}$;	$-\frac{3}{2}\,\big\vert\,0$;	$-\frac{3}{4}\,\big\vert\,-\frac{15}{4}$;	$-\frac{3}{2}\,\big\vert\,-\frac{3}{4}$;	$-\frac{3}{2}\,\big\vert\,\frac{3}{2}$;	$0\,\big\vert\,\frac{3}{2}$;
			$3\,\big\vert\,-\frac{3}{2}$;	$-\frac{3}{4}\,\big\vert\,-\frac{9}{4}$;	$0\,\big\vert\,3$;	$\frac{3}{4}\,\big\vert\,\frac{3}{4}$;	%;	$-\frac{3}{2}\,\big\vert\,0$;	$-\frac{3}{4}\,\big\vert\,-\frac{9}{4}$;
				$\frac{3}{2}\,\big\vert\,-\frac{3}{2}$;	%;	$0\,\big\vert\,-\frac{3}{2}$;	$\frac{3}{4}\,\big\vert\,-\frac{3}{2}$;	$\frac{3}{2}\,\big\vert\,0$;	$\frac{3}{4}\,\big\vert\,\frac{3}{4}$;
					$3\,\big\vert\,-9$;	$-\frac{3}{2}\,\big\vert\,\frac{9}{2}$;	$\frac{3}{4}\,\big\vert\,\frac{3}{4}$;	%;	$\frac{3}{2}\,\big\vert\,-3$;
						$\frac{15}{4}\,\big\vert\,-\frac{33}{4}$;	$0\,\big\vert\,\frac{3}{4}$;	$-\frac{3}{2}\,\big\vert\,-\frac{3}{2}$;	$-\frac{3}{2}\,\big\vert\,0$;
							$\frac{15}{8}\,\big\vert\,-\frac{27}{8}$;	$\frac{3}{4}\,\big\vert\,\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{2}\,\big\vert\,\frac{9}{4}$;
								$\frac{9}{2}\,\big\vert\,-\frac{9}{2}$;	%;
									$\frac{15}{4}\,\big\vert\,-\frac{27}{4}$;

Симметрия Γ_8

$\frac{9}{4} \vert -\frac{15}{4}$;	$-\frac{3}{4} \vert \frac{3}{4}$;	$\frac{3}{2} \vert \frac{3}{2}$;	$\frac{3}{4} \vert \frac{3}{4}$;	$-\frac{3}{2} \vert 3$;	$0 \vert \frac{3}{2}$;
	$3 \vert \frac{9}{2}$;	$-3 \vert 3$;	$-\frac{3}{4} \vert -\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{2} \vert 0$;	$-\frac{3}{4} \vert -\frac{3}{4}$
		$\frac{9}{2} \vert -\frac{9}{2}$;	$\frac{3}{2} \vert 0$;	$-\frac{3}{2} \vert -\frac{3}{2}$;	$\frac{3}{2} \vert -\frac{3}{2}$;
			$\frac{9}{4} \vert -\frac{25}{4}$;	$-\frac{3}{2} \vert 3$;	$0 \vert \frac{3}{2}$;
				$3 \vert -9$;	$0 \vert -\frac{3}{2}$;
					$\frac{9}{4} \vert -\frac{33}{4}$;

нении $\Gamma_8 : E_5 = C - 0{,}44\ \alpha$. Таким образом, последовательность электр ных энергетических уровней в нафталине при расчете методом HL такова:

$$
\begin{array}{rl}
-0{,}44\ \alpha & \text{———————} \ \Gamma_8 \\
0{,}01\ \alpha & \text{———————} \ \Gamma_3 \\
1{,}81\ \alpha & \text{———————} \ \Gamma_6 \\
2{,}01\ \alpha & \text{———————} \ \Gamma_1 \\
4{,}04\ \alpha & \text{———————} \ \Gamma_1
\end{array}
$$

Следует отметить, что Герман [4] в своей работе об энергетическ уровнях нафталина при расчете методом молекулярных орбит приш к иной последовательности возбужденных уровней Γ_6, Γ_6, Γ_8, указыв что на основании теоремы о непересекаемости термов подобная после вательность должна сохраниться и при точном расчете. Не рассматри подробно этот вопрос, заметим только, что теорема о непересекаемо термов здесь неприменима, так как она верна лишь для уровней, прин лежащих к одному неприводимому представлению [8].

Последовательность уровней при расчете с приближением Фёрсте т. е. с учетом только трех структур Кекуле, такова:

$$
\begin{array}{rl}
0{,}03\ \alpha & \text{———————} \ \Gamma_1 \\
1{,}4\ \alpha & \text{———————} \ \Gamma_6 \\
3{,}37\ \alpha & \text{———————} \ \Gamma_1
\end{array}
$$

Нами был также произведен расчет энергетических уровней с учет трех структур Кекуле и шестнадцати структур с одной растянутой связ при пренебрежении структурами с двумя и тремя растянутыми связям Последовательность уровней при этом получилась такая:

$$
\begin{array}{rl}
-\ \alpha & \text{———————} \ \Gamma_8 \\
-0{,}02\ \alpha & \text{———————} \ \Gamma_3 \\
1{,}07\ \alpha & \text{———————} \ \Gamma_1 \\
1{,}76\ \alpha & \text{———————} \ \Gamma_6 \\
4{,}0036\ \alpha & \text{———————} \ \Gamma_1
\end{array}
$$

Из приведенного материала ясно, что приближение Фёрстера и наше ледующее приближение не только совершенно неправильно перет переход типа $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$, но неверно отображают даже порядок вней. Пользоваться таким приближением при расчете спектров ьзя.

Мы рассчитали веса структур в уровнях типа Γ_1 и Γ_6.* Для расчета ов структур основного уровня $C + 4{,}04\ \alpha$ мы воспользовались коэффициентами при волновых функциях, найденными Шерманом. При расе весов структур мы для упрощения пренебрегли неортогональностью новых функций, отвечающих отдельным каноническим структурам, является, конечно, грубым приближением.

Веса структур для уровней типа Γ_1, Γ_1 и Γ_6 таковы:

$C + 4{,}04\ \alpha$	29,8%	2 · 12,8%	2 · 6,1%	4 · 2,4%	2 · 2%
$C + 2{,}01\ \alpha$	2,3%	2 · 10,7%	2 · 0,8%	4 · 3,9%	2 · 2,9%
$C + 1{,}81\ \alpha$	0	2 · 27,4%	2 · 3,1%	4 · 4,6%	0

$C + 4{,}04\ \alpha$	4 · 1,8%	2 · 1,7%	2 · 1,4%	1,3%	4 · 0,4%
$C + 2{,}01\ \alpha$	4 · 3,4%	2 · 3%	2 · 4,4%	0,3%	4 · 1,2%
$C + 1{,}81\ \alpha$	4 · 2,4%	0	2 · 2,6%	0	4 · 0,4%

$C + 4{,}04\ \alpha$	4 · 0,4%	2 · 0,15%	4 · 0,14%	4 · 0,06%	2 · 0,09%
$C + 2{,}01\ \alpha$	4 · 0,9%	2 · 1,7%	4 · 1,3%	4 · 1,4%	2 · 0,4%
$C + 1{,}81\ \alpha$	4 · 0,1%	2 · 0,8%	4 · 0,3%	4 · 0,2%	0

---

* Вернее, были рассчитаны величины $\frac{C_i^2}{\Sigma_i C_i^2}$, где C_i — коэффициент при волновой нкции, отвечающей i-ой канонической структуре.

Γ_1	$C+4{,}04\,\alpha$	$2\cdot 0{,}004\%$
Γ_1	$C+2{,}01\,\alpha$	$2\cdot 0{,}6\%$
Γ_6	$C+1{,}81\,\alpha$	0

Таким образом, Фёрстер для основного уровня Γ_1 $C+4{,}04\,\alpha$ учит вает $\sim 55{,}4\%$ от веса всех структур, а для первого возбужденного уров Γ_1 $C+2{,}01\ \alpha$ лишь $\sim 23{,}7\%$. Правильно передать переход $\Gamma_1 \rightarrow$ подобное приближение не может. Для уровня Γ_6 $C+1{,}81\ \alpha$ Фёрст учитывает $\sim 54{,}8\%$ от веса всех структур, т. е. точность расчета для новного и второго возбужденного уровней случайно совпадают, и перех передан примерно правильно.

Применение правил отбора для спектральных переходов между эле тронными уровнями молекулы нафталина (симметрия D_{2h}) привод к выводу о том, что разрешены переходы типа $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_6$ и $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_8$ и зап щены переходы типа $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$ [4]. Переход между основным и перв возбужденным уровнем запрещен и соответствующая полоса долж появиться в спектре с малой интенсивностью.

Для численного расчета мы пользовались величиной $\alpha = 1{,}92$ которую употреблял Скляр [1], получивший хорошее совпадение с опыт при точном расчете бензола. Как показал Ковнер [9], это значение α да хорошие результаты и при расчете ряда полиенов. Пользуясь обменн интегралом α, как параметром, фактически определяемым из опытн спектров поглощения сходных веществ*, мы автоматически включа в α ошибки приближенного расчета.

Спектр поглощения нафталина в парах [11] содержит отчетливо д системы линий, резко отличающихся по интенсивности. Первая поло начинается со слабо интенсивной линии $\lambda = 3193$Å, коэффициент погл щения $\varepsilon = 16$, за которой следует ряд линий до $\lambda = 2818$Å. Коэффицие поглощения ни одной из этих линий не превышает 365. Вторая поло начинается с линии $\lambda = 2820$Å, $\varepsilon = 4800$ и продолжается до $\lambda = 248$ Интенсивности линий этой полосы заключены в пределах от 4000 до 64

Первую полосу следует отнести к запрещенному электронному пе ходу типа $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ (2,03 α), вторую — к разрешенному переходу ти $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_6$ (2,23 α).

Расчет с $\alpha = 1{,}92$ v дает для чисто электронных переходов следующ значения длин волн:

	Энергия перехода	$\lambda_{расч.}$	$\lambda_{эксп.}$
$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_6$	2,03 α	3 177 Å	3 193 Å
$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$	2,23 α	2 892 Å	2 820 Å

В спектре поглощения нафталина имеется еще очень интенсивный п с $\lambda = 2209$Å, $\varepsilon = 96\,000$ [12]. Эта полоса, по характеру резко отлича щаяся от остальных частей спектра, присутствует во всех углеводорода В бензоле она появляется с той же аномально высокой интенсивност при $\lambda = 1850$Å [13].

* α, полученное из термохимических данных, имеет другую величину [10].

В нашем расчете нет переходов, отвечающих этой полосе. Разрешенный ереход $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_8$ (4,48 α) лежит в далекой Шумановской области. Второй орень уравнения Γ_6 лежит еще выше. Следует отметить, что полоса = 1850Å для бензола также выпадает из расчета Скляра. Я. К. Сыркин ысказал предположение, что эта полоса отвечает не возбуждению моле- улы как целого, а возбуждению отдельных связей С — Н.

Полоса, отвечающая связи С — Н, должна из-за повышения кислотного арактера водорода при переходе от насыщенных соединений к ненасы- енным смещаться в сторону более длинных волн. В ароматических си- темах, благодаря делокализации электрона в кольце, состояние С−Н+ ановится более вероятным по мере усложнения молекулы, и полоса олжна сдвигаться к длинноволновой части спектра, что и имеет место действительности. Прайс и Уолш [14] при анализе спектра поглощения ксатриена были вынуждены ассоциировать полосу λ = 1400Å с возбу- дением связи С — Н.

Нашу интерпретацию полос 3193Å и 2820Å подтверждает исследова- ие спектра нафталина при низких температурах. Прихотько [15], изу- авшая спектр поглощения нафталина при температуре 20,4° K, нашла ерию полос в области, начиная с λ = 3388,8Å, с интенсивностью ничтожно алой по сравнению с линиями, начинающимися с λ = 2963,4Å, что оответствует нашим запрещенным и разрешенным переходам.

Нашу интерпретацию подтверждает и поведение спектров поглощения онопроизводных нафталина. В тех случаях, когда разумно предполагать опряжение, а следовательно, и нарушение симметрии электронного об- ика молекулы, характер спектра резко меняется. Интенсивность первой олосы повышается до значения интенсивности второй полосы, а вторая олоса остается без изменения.

Действительно, в монопроизводных снимается запрет с первого пере- ода типа $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$.

y R, x, z

Таблица характеров неприводимых представлений:

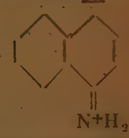
	E	σ_2
Γ_1	1	1
Γ_2	1	−1

Электрические векторы преобразуются следующим образом

$P_x \sim \Gamma_1$, $P_y \sim \Gamma_1$, $P_z \sim \Gamma_2$ — переход $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ разрешен

Эксперимент показывает, что для алкильных производных, где сопря- ение мало, характер спектра не меняется и интенсивность первой по- осы не увеличивается [16].

Для хлор-производных, где из-за электроотрицательности хлора руктуры типа [структура с Cl+] не играют заметной роли, спектр повторяет ектр нафталина с незначительным батохромным эффектом. Но для и β-нафтолов, нафтиламинов, нафтонитрилов и других производных, е должны быть представлены с большим весом структуры типа



что показывают также данные по дипольным моментам этих соединений 7]), интенсивность первой полосы резко возрастает [18].

Аналогичное явление наблюдается в спектрах α- и β-хинолинов.

Мы произвели анализ дипроизводных нафталина методами теории групп и пришли к выводу, что для всех дипроизводных, кроме 1,5 и 2,6 (если в молекуле сохранился центр симметрии), запрет с перехода $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ снимается, и первая полоса должна повышать интенсивность, если имеет место сопряжение замещающих групп с кольцом. Для 1,5- и 2,6-дипроизводных переход $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ запрещен.

Действительно:

	E	C_2^x	σ_y	σ_z		
Γ_1	1	1	1	1	$P_x \sim \Gamma_1$	Переход $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ разрешен
Γ_2	1	−1	1	−1	$P_y \sim \Gamma_4$	
Γ_3	1	1	−1	−1	$P_z \sim \Gamma_2$	
Γ_4	1	−1	−1	1		

	E	C_2^z	σ_z	I		
Γ_1	1	1	1	1	$P_x \sim \Gamma_2$	Переход $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ запрещен
Γ_2	1	−1	1	−1	$P_y \sim \Gamma_2$	
Γ_3	1	1	1	−1		
Γ_4	1	−1	−1	1	$P_z \sim \Gamma_3$	

Спектров поглощения дипроизводных нафталина, где разумно предполагать сопряжение, в литературе нами не найдено. Мы надеемся в следующей работе подтвердить сделанные нами предположения на примере динитронафталинов.

Нами также были исследованы электронные уровни методами теории групп для антрацена и тетрацена. Симметрия молекул этих соединений такова же, как и молекулы нафталина (D_{2h}). Поэтому типы уровней и правила отбора, полученные для нафталина, сохраняются полностью и для антрацена и тетрацена. Но, как показывает анализ, существенно меняется число и характер структур в уровнях различных типов.

Ниже приведены разложения приводимого представления на неприводимые части для антрацена и тетрацена и числа структур, участвующих в уровнях различных типов. Для сравнения приведено также разложение, полученное нами для нафталина.

Нафталин

$\Gamma =$	$16\Gamma_1$	$+\ 10\Gamma_3$	$+\ 10\Gamma_6$	$+\ 6\Gamma_8$
Число структур	42	32	32	24
Из них структур типа Кекуле	3	0	2	0
Число структур в % от общего числа канонических структур	100	76,19	76,19	57,14

Антрацен

$\Gamma =$	$126\Gamma_1$	$+\ 106\Gamma_3$	$+\ 106\Gamma_6$	$+\ 91\Gamma_8$
Число структур	429	394	394	364
Из них структур типа Кекуле	4	0	4	0
Число структур в % от общего числа канонических структур	100	91,84	91,84	84,85

Тетрацен

$\Gamma =$	$1282\Gamma_1$	$+\ 1212\Gamma_3$	$+\ 1212\Gamma_6$	$+\ 1156\Gamma_8$
Число структур	4862	4736	4736	4624
Из них структур типа Кекуле	5	0	4	0
Число структур в % от общего числа канонических структур	100	97,4	97,4	95,1

Таким образом, уже в антрацене в уровень типа Γ_6 входит 91,84% числа всех структур, вместо 76,19% для нафталина.

При этом все канонические структуры типа Кекуле участвуют в уро- Γ_6. Если принять во внимание, что уже для нафталина низший уро- Γ_6 немногим выше второго уровня Γ_1, то очевидно, что для антрацена вый возбужденный уровень будет иметь симметрию Γ_6, и длинно- новая полоса в спектре антрацена отражает разрешенный переход. подтверждается экспериментальными спектрами поглощения антра- а [19].

Следует отметить, что наш расчет находится в согласии с предвари- ным сообщением Крэга [20] о характере первых возбужденных уров- у фенантрена и антрацена.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить глубо- благодарность М. Е. Дяткиной за руководство настоящей работой роф. Я. К. Сыркину за плодотворную дискуссию.

Выводы

1. Произведен расчет электронных энергетических уровней нафталина четом всех 42 канонических структур.
2. Произведен расчет уровней при пренебрежении структурами с двумя ремя растянутыми связями.
3. Найдены веса структур для различных возбужденных состояний.
4. Интерпретирован спектр поглощения нафталина и его монопро- одных.
5. Высказано предположение о характере спектров поглощения раз- ных дипроизводных нафталина.

ико-химический институт
им. Карпова
Москва

Поступила
25.XI. 1946

ЛИТЕРАТУРА

Sklar, J. Chem. Phys. 5, 669, 1937.
Förster, Z. für Electrochemie 45, 548, 1939.
Sherman, J. Chem. Phys. 2, 488, 1934.
Герман, Докл. АН СССР 41, 209, 1943.
German, Journ. of Phys. USRR 8, 276, 1944.
Pauling, J. Chem. Phys. 1, 280, 1933.
James a. Coolidge, ibid. 1, 825, 1933.
Ван-дер-Верден, Метод теории групп в квантовой механике, стр. 171, Харьков, 1938.
Ковнер, Журн. физ. хим. 19, 325, 1945.
Сыркин, ibid. 17, 347, 1943.
De-Laszlo, Proc. Roy. Soc. 111, 355, 1926.
Handbuch der Physik, 21, S. 131.
E. Carr a. H. Stücklein, J. Chem. Phys. 6, 55, 1938.
Price a. Walsh, Proc. Roy. Soc. 185A, 182, 1946.
Prikhotjko, Journ. of Phys. USSR 8, 257, 1944.
Gavat, Irimesku, Titeica, St. Vencov, Bull. Soc. Roumaine Phys. 42, 63, 1941.
Сыркин и Дяткина, Химическая связь и строение молекул.
De-Laszlo, C. R. 180, 203, 1925.
Mayneord a. Roe, Proc. Roy. Soc. 152, 299, 1935.
Craig, Nature 158, 235, 1946.

ВЛИЯНИИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПРОЦЕССА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ЗАКИСИ НИКЕЛЯ

Н. П. Кейер и С. З. Рогинский

Настоящая работа представляет часть комплексного исследования, дущегося в нашей лаборатории по проверке применимости теории ресыщения к приготовлению активной закиси никеля.

В одной из первых работ [1] было показано, что кинетика процесса зложения карбоната никеля резко зависит от пересыщения генетичеэй реакции; чем дальше от равновесия проводилась реакция, тем выше ла скорость разложения. Пересыщение генетической реакции закиси келя оказывает резкое влияние на кинетику активированной адсорбции ;. Наряду с этим было установлено, что каталитическая активность лучаемых образцов закиси никеля зависит от пересыщения генетической акции [3]. Этот результат и ряд других интересных закономерностей, йденных в этих исследованиях, не могли рассматриваться, как одноачное подтверждение применимости теории из-за наличия спорных алей в методике эксперимента. Пересыщение генетической реакции гулировалось проведением разложения карбоната никеля при различх давлениях углекислоты. Давление углекислоты в опытах Целлинской цавалось температурой криостата, охлаждающего нижний конец прира Мак Бэна и V-образную ловушку. Отсутствие достаточно эффективй защиты от паров вакуумной замазки при наличии большого шлифа лизи навески катализатора и применение криостатов с различной темэатурой делало возможным объяснение наблюденных различий в активэти неодинаковым отравлением образцов закиси никеля, приготовленных эазличных условиях, парами вакуумной замазки и ртути.

Целью настоящего исследования являлась проверка влияния пересыния на каталитическую активность закиси никеля в условиях, исклюющих такое объяснение.

Методика эксперимента

Закись никеля готовилась разложением карбоната никеля на чашечке весов Мак на. V-образная ловушка, погруженная в жидкий кислород или плавящийся хлорорм, отделяла прибор Мак Бэна от установки и таким образом предохраняла навеску тализатора от паров вакуумной замазки и ртути. Для предохранения препарата паров вакуумной замазки, могущих попасть с большого шлифа разборного прибора к Бэна, последний имел специальное устройство, описанное ниже (рис. 1). Выше фты шлифа напаивалась ловушка типа сосуда Дьюара, пространство между двойныстенками которой откачивалось через специальный: отросток до высокого вакуума, сле чего отросток запаивался. Внутренний конус шлифа оканчивался трубкой, коэая доходила до верхнего уровня ловушки. Диаметр этой трубки подбирался так, обы зазор между стенками был не больше 1 мм. При такой конструкции пары замаз, прежде чем попасть в прибор, должны пройти узкое длинное пространство между ими охлажденными стенками, играющими роль ловушки. Верхняя часть прибора к Бэна с напаянной ловушкой изготовлялась из молибденового или пирексового кла. Изготовленные приборы выдерживали любую охлаждающую жидкость, вклют жидкий воздух.

Карбонат никеля готовился осаждением из сульфата никеля. Все опыты велись навесками из одной порции карбоната никеля. Навеска в 100 мг карбоната никеля мещалась на чашечку весов Мак Бэна (рис. 1), обезгаживалась при комнатной температуре, после чего прибор наполнялся углекислым газом. Для удаления воды на-

веска, находящаяся под давлением углекислоты P_{CO_2}~200 мм Hg, выдерживала
при температуре 200° С до постоянного веса, причем карбонат никеля терял воду б
заметного разложения. По окончании этой операции устанавливалась заданная те
пература, после чего давление CO_2 снижалось до желаемого и с этого момента начин
лось наблюдение за распадом карбоната нике
по падению веса навески. Ловушки, защищающ
от паров ртути и замазки в течение всех описа
ных процедур, во всех опытах охлаждались та
щим хлороформом.

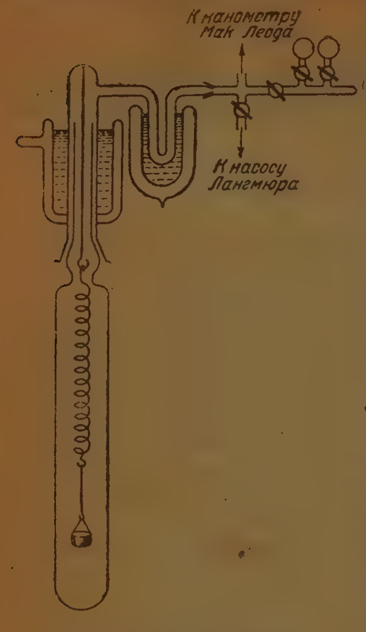


Рис. 1. Схема установки

Опишем опыты, проведенные при дву
резко отличных, но не точно поддержив
ющихся пересыщениях: при начально
давлении CO_2 9 мм Hg и в высоком ва
уме при одинаковой температуре 270°
В первом случае начальное давлени
P_{CO_2}=9 мм Hg медленно снижалось по ме
уменьшения скорости распада. Таки
образом удавалось довести разложение
30% за 230 минут. Достижение 30% ра
пада было необходимо по двум причина
во-первых, до 30% распада активность ре
ко зависит от степени разложения и ма
зависит от нее при более высоких ст
пенях распада; во-вторых, при меньше
степени разложения трудно предотвратит
разложение во время тренировки, которо
подвергались все образцы по окончани
разложения. Тренировка образца заключ
лась в обезгаживании его при темпер
туре 250° С — откачкой насосами Лан
мюра при V-образной ловушке, погруже
ной в жидкий кислород, в течение 1
час. Тренировка производилась для снятия с образца углекислот
адсорбировавшейся во время разложения. Специальными опытами был
показано, что в этих условиях адсорбировавшийся углекислый газ по
ностью снимается с катализатора.

Во втором случае, при большом пересыщении, навеска карбона
никеля, обезвоженная, как было описано выше, разлагалась при темп
ратуре 270° С при непрерывной откачке газа насосами Лангмюра. П
этом давление менялось от 10^{-2} мм Hg вначале, когда разложение ид
быстро, до 10^{-4} мм Hg в конце. За 17 мин. разложение протекало на 30%
После этого процесс разложения затормаживался снижением температур
до 250° С и проводилась тренировка образца в описанных выше условия

Основным осложняющим обстоятельством при сравнении влияни
пересыщения, создаваемого давлением углекислоты, в прежних работа
является изменение чистоты газа и возможность сходных эффекто
вызванных малым пересыщением и отравлением активной закиси пара
замазки, ртути и т. д. В этом отношении условия, принятые в настояще
исследовании, повидимому, обеспечивают однозначное истолкование р
зультатов:

1. Температура охлаждаемых частей прибора в опытах с разны
давлением CO_2 обычно одинакова и, следовательно, возможные равнове
ные давления этих паров были также одинаковы.

2. Благодаря охлаждению основного шлифа тающим хлороформ
и новой конструкции шлифа попадание паров замазки, минуя охладител
исключается.

3. Абсолютные значения давления паров замазки и ртути были в обо
случаях очень низки. Действительно, упругость пара ртути при —69°
может быть оценена в $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ мм Hg. Для паров замазки эта величин

ложет быть выше, чем у ртути, так как отправные давления пара при кой температуре для замазки ниже, а теплота испарения не может быть ьше.

4. Различия в общем давлении газа в опытах с сильной откачкой аз откачки при этих условиях должны быть в смысле чистоты невыны для опытов с низким давлением газа, так как вероятность загряз-

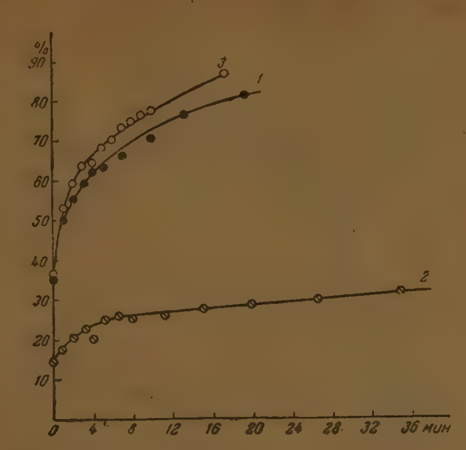


Рис. 2. Кинетика реакции $2CO + O_2 = 2CO_2$ на образцах закиси никеля, приготовленных:
1 — при высоком пересыщении, разложенной на 35%; *3* — то же на 51%;
2 — при малом пересыщении, разложенной на 30%

ния случайными примесями, выделяющимися из стенок сосуда или оскочившими через ловушки, растет с падением давления и при высоком зууме особенно велика. Таким образом, с точки зрения чистоты нет ований считать опыты при высоком давлении менее благоприяными, опыты при низком.

Для характеристики каталитической активности была выбрана реакция исления окиси углерода $2CO + O_2 = 2\ CO_2$, детально изучавшаяся ранее ашей лаборатории [4]. По данным Целлинской, эта реакция чувстви-ьна к пересыщению. Реакция велась при температуре 20—21° С и на-ьном давлении $P_0 = 1{,}13$ мм Hg.

На рис. 2 кривые *1* и *2* дают возможность сопоставить активности х двух образцов. По оси ординат отложен процент прореагировавше- газа, по оси абсцисс — время от начала впуска реакционной смеси. качестве меры активности можно принять величину обратного времени тижения определенного процента превращения. Если взять в каче-е таковога 25%, то окажется, что закись никеля, полученная в усло-х большого пересыщения (кривая *1*), примерно в 400 раз активнее за-и, полученной при низком пересыщении генетической реакции (кри-я *2*).

Аналогичная зависимость активности от пересыщения наблюдалась ряде других опытов. Опыты показывают, что каталитическая актив-ть образца очень сильно зависит от пересыщения генетической реакции. сколько давление углекислоты при получении этих образцов было одинаково, казалось необходимым выяснить, не может ли полученный ультат быть следствием соприкосновения менее активного образца углекислотой при высокой температуре, что могло бы иметь место при обратимом отравлении. Для этой цели активный образец приводился контакт с углекислым газом под различным давлением углекислого а при температуре 250—270° С, затем тренировался в обычных усло-

виях, после чего контролировалась его активность в реакции окислен
окиси углерода.

Результаты этих опытов представлены на графике рис. 3. Кривая
дает активность исходного образца. В опыте 41 этот образец приводил
в контакт с двуокисью углерода под давлением $P_{CO_2} = 2{,}07$ мм Hg пр
температуре 235° С в течение 40 мин., затем он тренировался в течен
25 мин. при 230° С откачкой насосами Лангмюра (при V-ловушке, погр

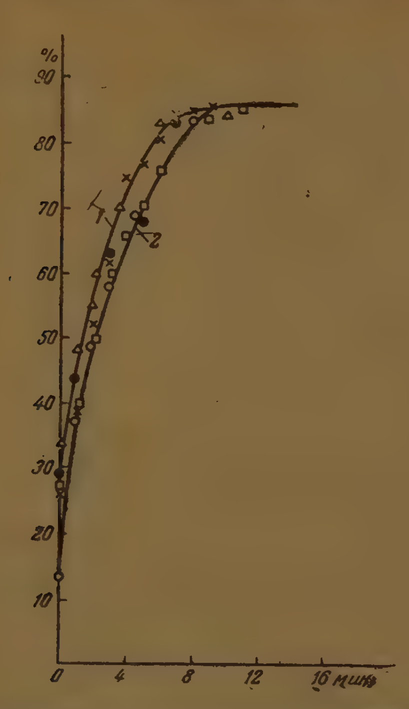


Рис. 3. Сравнение активности образцов закиси никеля, подвергавшихся воздействи углекислоты при высокой температуре:

Кривая 1: × — активность исходного образца; Δ — активность образца, подвергавшегося воздейс вию углекислого газа при $P_{CO_2} = 2{,}07$ мм Hg; $T = 235°$ С в течение 40 мин. (опыт 41)

Кривая 2: ○ — $P_{CO_2} = 1{,}37$ мм Hg, $T = 250°$ С, $t = 17$ мин. (оп. 39); □ — $P_{CO_2} = 0{,}56$ мм H $T = 230°$ С, $t = 41$ мин. (оп. 40); ● — $P_{CO_2} = 26$ мм Hg, $T = 260°$ С, $t = 35$ мин. (оп. 42)

женной в жидкий кислород). Активность полученного образца не отл
чается от активности исходного образца. В опыте 42 тот же образец на
ходился в контакте при температуре 250° С с углекислотой под давление
26 мм Hg в течение 35 мин. с последующей тренировкой в течение 20 ми
при 210° С. Активность образца и в этом случае мало отличается от исход
ной (кривая 2). Аналогичные результаты имели место в опытах 39 и 4
Таким образом, эти опыты показывают, что описанная выше разниц
в активностях не может быть объяснена отравлением малоактивно
образца углекислым газом в период разложения карбоната никеля.

Дальнейшее разложение карбоната никеля сверх 30% мало изменяе
каталитические свойства активного образца. На рис. 2 кривая 3 предста
ляет активность образца, разложившегося на 51% в условиях большог
пересыщения; кривая 1 — активность образца, полученного в тех ж
условиях, но разложившегося только на 35,8%. Активность при это
увеличивается, но незначительно. В случае мало активного образца д
полнительное разложение сверх 30—40% при малом пересыщении почт

увеличивает активности образца; если же дополнительное разложение исходит при высоком пересыщении, активность резко увеличивается. Если неактивный образец, находящийся в контакте с углекислотой оглотивший некоторое количество ее, затем освобождать от углекислоты словиях большого пересыщения, то последний делается активным. оятно, это явление связано с повторным разложением образовавшегося онтакте с углекислотой карбоната никеля. Отметим еще, что образец иси никеля, поглотивший углекислоту, отдает ее гораздо легче, чем первоначальном разложении карбоната никеля, и разложение идет бже. Это совпадает с наблюдениями Добычина [5].

Описанные опыты дают положительный ответ на вопрос о реальности людаемых явлений. Полученные при высоком пересыщении образцы адают более высокой активностью, чем полученные при низком переении. Таким образом, вариация давления CO_2 в момент приготовления кет служить методом регулирования активности.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
9. XII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

. З. Рогинский и Т. Ф. Целлинская, Жур. физ. хим. 18, 477, 1944.
. З. Рогинский и Т. Ф. Целлинская (печат.).
. Ф. Целлинская, Кандидатская диссертация, 1943.
ловичи Харахорин, Проблемы кинетики и катализа, 3, 449, Химтеорет., 937.
обычин, Журн. физ. хим. 15, 942, 1941.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ХЛОРИСТОГО АЛЛИЛА С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

И. И. Иоффе и Л. М. Морозовская

{о настоящего времени реакцией хлористого аллила с серной кислотой ресовались только с препаративной стороны [1]. Мы исследовали цию между хлористым аллилом и серной кислотой для выяснения іния замещения водорода метильной группы хлором на реакционность ной связи, расположенной у соседнего углеродного атома. Для этого і была изучена кинетика взаимодействия серной кислоты с газообраз- и жидким хлористым аллилом и полученные результаты были срав- і с соответствующими данными для пропилена. Исследование реакции ду серной кислотой и жидким хлористым аллилом представляло также иостоятельный интерес, так как в литературе нет данных, касающихся тики поглощения серной кислотой жидких олефинов.

{инетика поглощения паров хлористого аллила серной кислотой едована нами по методу Дэвиса и Шуллера [2], причем мы работали обновляющейся поверхностью серной кислоты. Для предотвращения енсации пары хлористого аллила разбавлялись воздухом до парци- ого давления ~ 80 мм Hg. Были измерены скорости поглощения в хлористого аллила серной кислотой с концентрацией в 85,5 и 88,2% $)_4$. Наряду с этим для контроля мы измерили в тех же условиях ке и скорости поглощения пропилена, разбавленного воздухом до ения 100 мм Hg.

езультаты наших измерений (см. рис. 1) свидетельствуют, что погло- ие паров хлористого аллила серной кислотой удовлетворительно ует мономолекулярному закону. Величина же константы скорости ции для хлористого аллила меньше, чем у пропилена для соответ- ющих концентраций серной кислоты (см. табл. 1).

Таблица 1

Концентрация серной кислоты в %	Константа скорости реакции		$\frac{K_{\text{пропилена}}}{K_{\text{хл. аллила}}}$
	пропилен	хлористый аллил	
85,5	17,6	3,08	5,8
88,2	40,9	4,9	8,3

Иы измеряли количество жидкого хлористого аллила, поглощенного ной кислотой при их совместном взбалтывании в запаянных стеклянных улах в течение определенного времени. Количество поглощенного ристого аллила определялось по привесу серной кислоты после от- ки в вакууме непрореагировавшего хлорпроизводного.

Іоглощение жидкого хлористого аллила серной кислотой концентра- от 75,9 до 85,7% исследовано при 35 и 45°. Было установлено, что следованном интервале, вплоть до использования примерно $\frac{1}{3}$ серной

кислоты, реакция поглощения жидкого хлористого аллила достаточн[о] хорошо следует нулевому порядку. Данные измерений для 45° предста[в]лены на рис. 2. В табл. 2 приведены величины констант скорости дл[я] различных концентраций серной кислоты при указанных выше темпер[а]турах, а также температурные коэффициенты реакции. Высокая величин[а] температурных коэффициентов указывает, что нулевой порядок реакци[и] не может быть объяснен диффузионной кинетикой процессов.

Таблица 2

Концентрация серной кислоты в %	Константа скорости реакции		Температурный коэффициент реакции
	35°	45°	
75,9	$0{,}405 \cdot 10^{-4}$	$1{,}31 \cdot 10^{-4}$	3,2
78,4	$1{,}44 \cdot 10^{-4}$	$4{,}42 \cdot 10^{-4}$	3,1
80,4	$2{,}99 \cdot 10^{-4}$	$9{,}32 \cdot 10^{-4}$	3,1
82,1	—	$14{,}50 \cdot 10^{-4}$	—
85,7	$27{,}7 \cdot 10^{-4}$	—	—

Для сравнения реакционноспособности жидких пропилена и хлористо[го] аллила мы измерили скорости поглощения сжиженного пропилена 75,9%-н[ой]

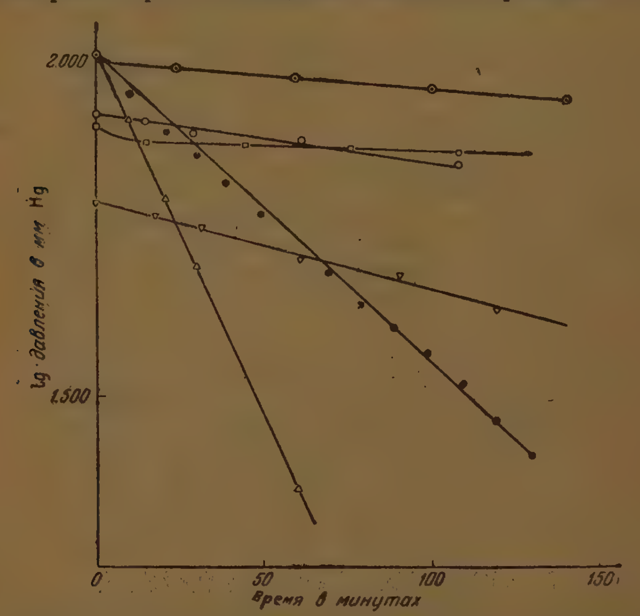


Рис. 1. Поглощение пропилена и паров хлористого аллила серной кислотой:

⊙ пропилен — 82,1% H_2SO_4; ● пропилен — 85,5% H_2SO_4; △ пропилен — 88,2% H_2SO_4; □ хлористый аллил — 82,1% H_2SO_4; ○ хлористый аллил — 85,5% H_2SO_4; ▽ хлористый аллил — 88,2% H_2SO_4.

H_2SO_4 в идентичных с хлористым аллилом условиях. Установлен[о], что скорость поглощения жидкого пропилена серной кислотой в 15 р[аз] превышает таковую для жидкого хлористого аллила.

Методика эксперимента

Для измерения скоростей поглощения серной кислотой газообразных хлористого ила и пропилена мы пользовались слегка видоизмененным прибором, применявмся Дэвисом и Шуллером [2] для аналогичных целей. В отличие от указанных авов, мы работали с неподвижным поглотительным сосудом рабочей емкостью 330 мл. верхность поглощения серной кислоты составляла 37,5 см². Всё измерения произвоись при 20°. Скорость поглощения регистрировалась по ртутному манометру, азывающему изменение давления в поглотительном сосуде. Пары хлористого алa и пропилен разбавлялись воздухом в отношении 1:3. Результаты измерений покаы на рис. 1.

Скорости поглощения жидкого хлористого аллила серной кислотой определялись дующим образом.

Во взвешенные сухие стеклянные ампулы заливалось по 3,5 мл химически чистой ной кислоты исследуемой концентрации. Ампулы закрывались пробками, взвешиись и помещались в охладительную смесь. Затем в ампулы добавлялось по 2 мл

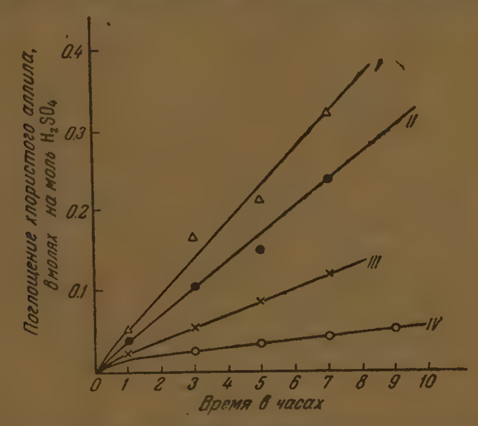


Рис. 2. Кривые поглощения жидкого хлористого аллила серной кислотой различных концентраций при 45°:
I — 82,1% H_2SO_4; II — 80,4% H_2SO_4; III — 78,4% H_2SO_4; IV — 75,9% H_2SO_4

регнанного хлористого аллила. Ампулы запаивались и переносились в термостаттушку. Отметим, что в течение всего времени реакции в ампулах сохранялись две зы.

Через определенное время ампулы вынимались из термостата, вскрывались и помелись в специальную пробирку для отгонки непрореагировавшего хлористого аллиПосле отгонки ампулы снова взвешивались. Вес поглощенного хлористого аллила еделялся по привесу серной кислоты. Результаты наших измерений даны в табл. 3 и отражены на кривых рис. 2.

В табл 3 приводятся скорости поглощения жидкого хлористого аллила серной китой различных концентраций при 35 , а в табл. 4—скорости поглощения жидкого ористого аллила серной кислотой раличных концентраций при 45°.

Таблица 3

Время поглощения в часах	Поглощение хлористого аллила в молях на моль серной кислоты			
	75,9% H_2SO_4	78,4% H_2SO_4	80,4% H_2SO_4	85,7% H_2SO_4
1	0,0157 0,0131	0,0166 0,0178	0,0203 0,0197	0,0803 0,0775
3	0,0170 0,0167	0,0268 0,0257	0,0456 0,0414	0,287 0,280
5	0,0186 0,0188	— 0,0366	— 0,0514	0,431 0,431
7	0,0213 0,0216	0,0465 0,0474	— 0,0895	— —

Таблица 4

Время поглощения в часах	Поглощение хлористого аллила в молях на моль серной кислоты			
	75,9% H_2SO_4	78,4% H_2SO_4	80,4% H_2SO_4	82,1% H_2SO_4
1	0,0173 0,0172	0,0254 0,0241	0,0370 0,0350	0,0513 0,0475
2	0,0248 0,0254	0,0539 0,0545	0,1065 —	0,1660 0,1781
5	0,0349 0,0343	— 0,0846	0,1490 0,1515	0,2500 0,2620
7	0,0440 0,0447	0,1195 0,1092	0,2350 0,2350	0,3160 0,3150
9	0,0507 0,0505	— —	— —	— —

Опыты по поглощению жидкого пропилена серной кислотой производились аналогично опытам с хлористым аллилом. Пропилен вводился из газометра в охлажденные сухим льдом ампулы с серной кислотой и в них конденсировался. Все дальнейшие операции производились, как описано выше.

Наши измерения показали, что при наличии постоянных двух фаз 1 моль 75,9%-ной серной кислоты поглощает за 1 час при 35° 0,224 моля пропилена.

В заключение приносим искреннюю благодарность проф. А. И. Королеву, по идее которого была поставлена настоящая работа.

Выводы

1. Исследованы скорости поглощения жидких и газообразных хлористого аллила и пропилена серной кислотой различных концентраций.

2. Установлено, что пропилен поглощается серной кислотой значительно быстрее, чем хлористый аллил.

3. Установлено, что реакция поглощения жидкого хлористого аллила серной кислотой при наличии двух фаз протекает по нулевому порядку.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей
им. Ворошилова
Москва

Поступила
26.XI.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Oppenheim, An. Spl. 6, 1367, 1868; Henry, Rec. trav. chim. 22, 325, 1903; Bancroft, J. Am. Chem. Soc. 41, 426, 1919.
2. Davis a. Schuler, J. Am. Chem. Soc. 52, 721—738, 1930.

...ИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ТЕТРАФТОРОБОРАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

И. Г. Рысс и М. М. Слуцкая

Еще Берцелиус [1] нашел, что растворы KBF_4 имеют нейтральную ...кцию и что эта соль может быть перекристаллизована из растворов ...шака, соды, поташа и едкого кали. Однако им не было замечено ча...чное разложение соли при перекристаллизации и не была сопоставлена ...тральная реакция ее раствора с крайней медленностью разложения. ...точны указания Берцелиуса и о кислой реакции растворов тетрафторо...атов натрия, кальция и свинца и о разложении тетрафтороборатов ...льция и свинца, связанном с образованием растворимой кислой соли ...льциевой) или нерастворимой основной соли свинца.

Штолба [2] первый заметил, что нейтральная реакция раствора KBF_4 ...зана с чрезвычайной медленностью разложения его.

Правильное указание Штолба было забыто рядом более поздних авто... . Так, например, Абегг, Фокс и Герц [3] полагали, что предполагав...шся ими реакция $H_3BO_3 + 4F' \rightleftarrows BF_4' + 3OH'$ легко обратима. Медлен...о убыль титра смеси плавиковой и борной кислот они относили за счет ...ой-то неизвестной реакции, продукт которой мог любое время выдер...зваться с избытком щелочи, без нейтрализации последней. В действи...ьности, как показали наши исследования, убыль титра связана с обра...анием BF_4', который на холоду практически не разлагается щелочью.

Керн и Джонс [4] ошибочно полагали, что при титровании борофто...товодородной кислоты едким натром им удается полностью разложить ...воначально образующийся $NaBF_4$: на самом деле, второй скачок PH ...тветствует разложению BF_3OH' [5].

Вильке-Дерфурт и Бальц [6] также переоценили скорость гидролиза ...$_4$ и полагали, что при комнатной температуре этот процесс протекает ...рактически измеримой скоростью. Они указывают, что нейтрализо...ный по метилроту 0,1 N щелочью раствор через несколько минут ...ва приобретал кислую реакцию.

Гравер и Малапрад [7] вернулись к правильным представлениям ...резвычайной медленности разложения растворов KBF_4 и $Ba(BF_4)_2$ ...ствием щелочи и о быстром разложении щелочью продуктов гидролиза ... Они обнаружили и медленный гидролиз раствора $Ba(BF_4)_2$, связанный ...бразованием кислых продуктов гидролиза, но не заметили автоката...ического характера его. Единственная приводимая ими серия значений ...хода щелочи, как функции длительности гидролиза $Ba(BF_4)_2$, не ...жет быть интерпретирована из-за отсутствия данных о температуре.

Цель настоящей работы состояла в количественном изучении скорости ...ложения BF_4 в водных растворах.

Экспериментальная часть *

Ряд поставленных нами опытов подтвердил, что химически чистый KBF_4 реаги... с OH' с ничтожно малой скоростью: при прибавлении двух капель 0,1 N NaOH ...спензии 0,2 г KBF_4 в 20 мл щелочная по фенолфталеину реакция сохраняется ... 18—20° С в течение нескольких часов.

---

* Экспериментальная часть настоящей работы выполнена в 1939—1940 гг. Резуль... частично были сообщены ранее [10].

Первоначально нейтральный раствор после нагревания приобретал сильно кислу реакцию. Отношение объемов щелочи, расходовавшейся при нейтрализации охлажден ного после нагревания раствора по метилоранжу в присутствии $CaCl_2$ (для связывани F' в осадок CaF_2) и при нейтрализации по фенолфталеину в присутствии маннита равнялось 3:4, что указывало на отсутствие образования других, кроме BF_4', фторо борных комплексов, не титруемых щелочью. Величина расхода щелочи при титровани указывала на высокую, особенно в разбавленных растворах, степень гидролиза BF_4

Расход щелочи при титровании смеси разбавленных растворов HF и H_3BO_3 непосредственно после ее приготовления в точности равнялся сумме расходов щелоч для нейтрализации каждого из комплектов в отдельности. Следовательно, при нейтрали зации продуктов гидролиза не происходит вторичного образования BF_4'. Было найден также, что при поглощении газообразного BF_3 щелочью фтористый бор разлагаетс количественно, без промежуточного образования BF_4'.

Таким образом, наиболее медленной стадией разложения растворов KBF_4 являетс разложение BF_4', и именно этот процесс определяет наблюдаемую скорость разложения Эта величина легко определяется из убыли титра смеси растворов BF_4' и щелочи

1. Материалы

(a) KBF_4. В химически чистую плавиковую кислоту, отвешенную в платиново чашке, небольшими порциями вносилась химически чистая борная кислота, до насы щения раствора ** при наружном охлаждении льдом. Отфильтрованный от избытк нерастворенной H_3BO_3 раствор осаждался медленно прибавлявшимся избытком раство ра химически чистого KCl. Осадок промывался ледяной водой на нутч-фильтре д исчезновения реакции на Cl', затем осторожно сушился сперва на воздухе между ли стами фильтровальной бумаги, затем при 105°. При всех операциях избегалось со прикосновение пульпы KBF_4 со стеклом.

Содержание калия было определено взвешиванием в виде K_2SO_4 после выпари вания со смесью H_2SO_4 + HF и затем с H_2SO_4. Содержание бора и фтора было опреде лено способом Травера [8]:

	Найдено	Теоретическое содержание
% K:	31,07; 31,07	31,05
% B:	8,78; 8,79	8,59
% F:	58,41; 59,84	60,36

Так как при применении способа Травера происходит, повидимому, неполно осаждение фтора в виде K_2SiF_6, что должно несколько повысить содержание бора то соль может быть признана вполне чистой, тем более что раствор ее не давал реакци на Cl', SO_4'' и F' и был вполне нейтрален. Результаты испытания нейтральности при ведены выше.

(b) $NaBF_4$. При нейтрализации едким натром растворов HBF_4, полученных п Берцелиусу, выделялся осадок NaF (вследствие разложения гидроксифтороборной ки слоты). Оказалось необходимым применять кислоту, полученную растворением сте хиометрического количества H_3BO_3 в плавиковой кислоте (HF : H_3BO_3 = 1). При нейтрализации кислоты содой выделялся трудно растворимый осадок, вновь растворяв шийся при приближении к полной нейтрализации. Состав его не был полностью уста новлен, но так как по своим свойствам он резко отличался от $NaBF_4$, то осадок отде лялся от раствора после нейтрализации кислоты приблизительно на 35% (это соответ ствовало максимальному количеству выпавшего осадка), после чего раствор оконча тельно нейтрализовался сначала содой, затем едким натром.

Испарение налитого в платиновую чашку раствора $NaBF_4$ производилось пр пропускании над его поверхностью быстрого тока теплого воздуха. После перекристал лизации выделившихся кристаллов из слабо щелочного раствора была получена соль обладавшая нейтральной реакцией.

$NaBF_4$ чрезвычайно легко и быстро растворялся в воде, образуя нейтральный ра створ. После прибавления одной капли 0,1 *N* NaOH раствор приобретал сохранявшуюся в течение часа щелочную реакцию по фенолфталеину. Прибавление $CaCl_2$ (проба на F') вызывало ничтожное помутнение раствора — соль незначительно загрязнен фтористым натрием (см. анализы).

Определение Na в виде Na_2SO_4 и BF_4' в виде нитронфтробората, по Ланге, привел к следующим результатам:

---

* А также и смесей, соответствующих образованию KBF_4, т. е. 3HF + KF + H_3BO_3

** Лишь позднее нами было найдено, что этот метод, применявшийся Берцелиусо и большинством других авторов, не рационален из-за образования значительных коли честв $H[BF_3OH]$. Это, однако, не ухудшает качества осаждающегося из кислот KBF_4.

	Найдено	Среднее	Теоретическое содержание
, Na:	21,80; 21,71; 21,60; 21,75	21,71	20,94
, BF_4:	80,07; 79,5	79,78	79,06

(с) NaOH. Содержащий следы карбоната едкий натр (полученный из металличе-
'о натрия) хранился в опарафиненной бутыли, соединенной с бюреткой.

2. Методика эксперимента

Для того чтобы можно было проследить процесс до высоких степеней разложения $_4$, была выбрана температура ~ 100 . Термостатом служил теплоизолированный ков и заполненный водой цилиндрический бак емкостью 15 л. Колебания темпера-ы были меньше, чем 0,1′.

Приготовленный по навеске раствор KBF_4 * и отмеренный объем разбавленного твора NaOH выдерживались в термостате в течение 60—80 мин. (для выравнивания нператур). Затем раствор KBF быстро прибавлялся к раствору NaOH, и после встря-ания отбиралась первая проба; дальнейшие пробы отбирались через определенные межутки времени. Для быстрого прекращения реакции отобранные пробы спуска-ь в охлаждаемые во льду колбы. После прибавления инвертированного сахара из-ок щелочи оттитровывался 0,1 N HCl из микробюретки (индикатор — фенофта-н). Из результатов титрования и из начальных условий опыта вычислялся про-т оставшегося неразложенным BF'_4 по соотношению

$$x = 100\,(1 - \frac{m_2}{4m_1} + \frac{N}{4wm_1}\cdot V),$$

x — процент оставшегося неразложенным BF′σ; m_1 — начальная молярность $_4$; m_2 — начальная молярность NaOH, w — объем (мл) пробы для титрования (мл), V — объем (мл) и нормальность соляной кислоты;

m_1 и m_2 соответствуют молярностям непосредственно после смешения, без учета кции между NaOH и KBF_4, и рассчитаны для объемов растворов при комнатной тем-атуре;

w определялось калиброванием пипетки по воде при температуре опыта и отно-ось, как и объем реакционной смеси, к комнатной температуре.

3. Результаты измерений

В табл. 1—8 приведены основные данные восьми серий опытов. Во х случаях $w = 15{,}00$ и $N = 0{,}11226$. Значения $\lg x'$ вычислены по вненню реакций первого порядка

$$\lg \frac{x}{x'} = k'\vartheta,$$

ϑ — длительность реакции в минутах; k' — среднее значение кон-нты скорости ($\lg_{10}$ *, мин$^{-1}$), x_0 — начальный процент неразложенного $_4'$ ($\vartheta = 0$); $\Delta \lg x = \lg \frac{x}{x'}$ — расхождение найденного и вычисленного $\lg x$.

Таблица 1

Температура 99,9° С; $m_1 = 0{,}002770$; $m_2 = 0{,}02903$; $k' = 0{,}00424$ мин$^{-1}$

$\vartheta = 0$	20	40	60	90	120 мин
$V = 3{,}08$	2,99	2,88	2,80	2,70	2,62 мл
$\lg x = 1{,}663$	1,601	1,512	1,433	1,309	1,175
$\lg x' = (1{,}685)$	1,600	1,516	1,431	1,304	1,176
$10^3 \Delta \lg x =$	1	—4	2	5	—1

Вычисленные значения $\lg x$, прослеженные до степени разложения 0%, хорошо сходятся с найденными. Расхождения, как правило, превосходят величин, вызываемых возможными ошибками титрования.

* Так как было найдено что горя ие растворы KBF_4 энергично разъедают стекло, они выдерживались в резиновых сосудах.

** Следовательно, k' в 2,303 меньше истинной константы скорости

Таблица 2

Температура 99,9° C; $m_1 = 0,003837$; $m_2 = 0,02903$; $k' = 0,00423$ мин.$^{-1}$

$\vartheta =$	0	20	50	80	110	140 мин.
$V =$	2,74	2,60	2,40	2,25	2,15	2,07 мл
$\lg x =$	1,648	1,575	1,444	1,312	1,193	1,072
$\lg x' =$	(1,658)	1,574	1,447	1,320	1,193	1,066
$10^3 \Delta \lg x =$		1	—3	—8	0	6

Таблица 3

Температура 99,9° C; $m_1 = 0,005540$; $m_2 = 0,02903$; $k' = 0,00423$ мин$^{-1}$

$\vartheta =$	0	10	20	40	60	80	100	130	160 мин.
$V =$	2,34	2,20	2,10	1,89	1,71	1,57	1,44	1,33	1,22 мл
$\lg x =$	1,682	1,636	1,601	1,516	1,426	1,342	1,246	1,143	1,008
$\lg x' =$	1,682	1,640	1,597	1,513	1,428	1,344	1,259	1,132	1,005
$10^3 \Delta \lg x =$	0	—4	—4	3	—2	—2	—13	11	3

Таблица 4

Температура 99,9° C; $m_1 = 0,006845$; $m_2 = 0,02903$; $k' = 0,00427$ мин.$^{-1}$

$\vartheta =$	0	10	20	40	70	100 мин.
$V =$	2,18	2,05	1,88	1,62	1,26	0,97 мл
$\lg x =$	1,728	1,699	1,656	1,582	1,453	1,312
$\lg x' =$	(1,745)	1,702	1,660	1,574	1,446	1,318
$10^3 \Delta \lg x =$		—3	—4	8	7	—6

Таблица 5

Температура 99,9° C; $m_1 = 0,006845$; $m_2 = 0,05806$; $k' = 0,00430$ мин.$^{-1}$

$\vartheta =$	0	5	15	40	70	100	130	160 мин.
$V =$	6,15	6,05	5,87	5,46	5,11	4,87	4,66	4,52 мл
$\lg x =$	1,748	1,726	1,684	1,570	1,441	1,23	1,185	1,060
$\lg x' =$	1,746	1,725	1,682	1,574	1,445	1,316	1,187	1,058
$10^3 \Delta \lg x =$	2	1	2	—4	—4	—7	—2	2

Таблица 6

Температура 99,9° C; $m_1 = 0,007405$; $m_2 = 0,05806$; $k' = 0,00438$ мин$^{-1}$

$\vartheta =$	0	10	30	60	90	120 мин.
$V =$	6,04	5,82	5,45	5,03	4,70	4,46 мл
$\lg x =$	1,752	1,707	1,619	1,492	1,356	1,221
$\lg x' =$	1,751	1,707	1,620	1,488	1,357	1,225
$10^3 \Delta \lg x =$	1	0	—1	4	—1	—4

Таблица 7

Температура 99,9° C; $m_1 = 0,007405$; $m_2^{*} = 0,02903$; $k' = 0,00432$ мин.$^{-1}$

$\vartheta =$	0	20	50	80	110 мин
$V =$	2,08	1,76	1,26	0,93	0,66 мл
$\lg x =$	1,737	1,667	1,529	1,406	1,271
$\lg x' =$	(1,749)	1,663	1,533	1,403	1,274
$10^3 \Delta \lg x =$		4	—4	3	—3

Таблица 8

Температура 99,9° C; $m_1 = 0,007674$; $m_2 = 0,02903$; $k' = 0,00425$ мин.$^{-1}$

$\vartheta =$	0	10	20	30	40	60 мин.
$V =$	1,56	1,45	1,27	1,15	1,01	0,83 мл
$\lg x =$	1,639	1,610	1,562	1,526	1,479	1,411
$\lg x' =$	(1,654)	1,612	1,569	1,527	1,484	1,399
$10^3 \Delta \lg x =$		—2	—7	—1	—5	12

Влияние их вычисляется из $\frac{\partial x}{\partial V} = 25 \frac{N}{wm_1} \approx \frac{0,2}{m_1}$. При ошибке титрования $\Delta V =$ $= 0,01$ мл $\Delta x \approx 0,07\%$ для наиболее разбавленных и $0,26\%$ для наиболее концентриро

ых (табл. 8) растворов. Ошибка в $\lg x$ увеличивается при возрастании степени ожения и может быть вычислена из $\frac{\partial \lg}{\partial} \Delta V = \frac{0,4343}{V + (4m_1 - m_2) wN}$ или из легко вы- яемых по данным каждой таблицы величин $\Delta \lg x / \Delta V$.

Вторым источником случайных ошибок в значениях $\lg x$ являются колебания от- емого объема w, связанные не только с обычными погрешностями пипетирования, с колебаниями температуры раствора в пипетке в момент отбора. Ошибка в w на 1% оценна такой же процентной ошибке в V — при $V = 2$ мл она равна ошибке в вызываемой $\Delta V = 0,02$ мл.

Случайная ошибка в отсчете времени на 0,5 мин. вызывает смещение $\lg x$ на $\approx 0,002$.

Колебания температуры в течение опыта на 0,1% могли вызвать * изменения в на $\sim 1\%$. Влияние этой ошибки незначительно.

Неточности в оценке величин N и w, m_1 и m_2 вызывают систематические ошибки еделах каждой серии (таблицы) и отражаются на величине константы скорости, исленной для нее. Вычисленное по двум точкам значение константы скорости

$$k' = \frac{\lg x_1/x_2}{\vartheta_1 - \vartheta_2} = \frac{1}{\vartheta_1 - \vartheta_2} \lg \left(1 + \frac{V_1 - V_2}{\frac{w}{N}(4m_1 - m_2) + V_2}\right).$$

большее влияние этих ошибок наблюдается при избытке щелочи ($4m_1 - m_2 < 0$) и малых m_1, в особенности при $\frac{w}{N}(m_1 - m_2)$, близких к $- V$. Так, в табл. 1 система- ская ошибка в $\frac{w}{N}$ на 1% вызывает изменение вычисленной по точкам для $\vartheta_1 = 20$ $= 120$ k' скорости на $\sim 7\%$. (При усреднении точек эта ошибка должна умень- ься) Кривая $\lg x =$ ( ) при этом заметно искривляется в области малых v. аточная прямолинейность полученных нами кривых указывает на малое значение ошибок Наименьшее значение эти ошибки имеют для стехиометрического соотно- ия реагентов ($4m_1 - m_2 = 0$).

Изменение концентрации OH' и образующегося при течении реакции F' отражается на скорости реакции.

Значения x_0 указывают на то, что в растворах KBF_4 за время подго- ки к опыту происходит значительный гидролиз BF'_4, приводящий бразованию быстро реагирующих со щелочью продуктов. Начальная пень гидролиза достигает 56% и не связана однозначно с начальной центрацией**. Как показано ниже, в растворах — при условиях ıта — гидролитическое равновесие не успевало установиться.

Правильность объяснения полученных значений x_0 подтверждена ıтами 9 и 10, в которых в нагретый раствор NaOH вводились навески рдого KBF_4. Первая проба раствора отбиралась через 2—3 мин. (рас-

Таблица 9

пература 99,9° С; твердый KBF_4; $m_1 = 0,01556$; $m_2 = 0,02903$; $k' = 0,00418$ мин$^{-1}$

$\vartheta = 0$	10	20	30	40	50	60 мин.
$V = 3,80$	3,00	2,31	1,70	1,19	0,61	0,15 мл
$\lg x = 1,995$	1,951	1,909	1,868	1,830	1,783	1,741
$\lg x' = 1,993$	1,955	1,909	1,868	1,826	1,784	1,742
$)^3 \Delta \lg x = 2$	—4	0	0	4	—1	—1

Таблица 10

пература 99,9° С; твердый KBF_4; $m_1 = 0,01560$; $m_2 = 0,02903$; $k' = 0,00421$ мин$^{-1}$

$\vartheta = 0$	5	10	15	20	25	30	35	40	60	мин
$V = 3,73$	3,42	3,00	2,61	2,32	2,00	1,76	1,35	1,10	0,12	мл
$\lg x = 1,992$	1,975	1,951	1,928	1,910	1,889	1,872	1,843	1,824	1,739	мл
$\lg x' = 1,993$	1,972	1,951	1,930	1,909	1,888	1,867	1,846	1,825	1,740	
$\Delta \lg x = 1$	3	0	—2	1	1	5	—3	—1	1	

* Учитывая найденную ниже температурную зависимость константы скорости.

** В ряде опытов (1, 2, 7 и 8) найденн е на опыте значение x_0 оказывается суще- енно более низким, чем экстраполированное по другим точкам. Это объясняется аждением раствора при смешении, в результате чего в начале опыта реакция про- ает с меньшей скоростью, что повышает значения x при других ϑ.

творение KBF_4 продолжалось 1—1,5 мин.); x_0 в этих опытах оказало близким в 100% (табл. 9 и 10).

Сводка результатов измерений, проведенных при 99,9°, приведе в табл. 11.

Таблица 11

Номера опытов (таблиц)	Начальная концентрация в молях/литр: KBF_4 $10^3 m_2$	Начальная концентрация в молях/литр: NaOH $10^3 m_1$	$\lg x_0$	$10^3 k'$ ($\lg_{10}$)
	KBF_4 введен в виде раствора			
1	2,770	29,03	1,663	4,24
2	3,837	29,03	1,648	4,23
3	5,540	29,03	1,682	4,23
4	6,845	29,03	1,728	4,27
5	6,845	58,06	1,748	4,30
6	7,405	58,06	1,752	4,38
7	7,405	29,03	1,737	4,32
8	7,674	29,03	1,639	4,25
	KBF_4 введен в виде кристаллов			
9	15,56	29,03	1,995	4,18
10	15,60	29,03	1,992	4,21

Среднее значение k': $(4,26 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$.

Полученные результаты указывают, что при разложении BF_4' щелоч не образуется продуктов, разложение которых протекало бы медленн чем разложение KBF_4. Постоянство вычисленных значений k', при вари ровании начальных концентраций BF_4' и OH' в широких пределах, п тверждает указанный выше порядок реакции.

Ошибки опыта наименее сказываются в сериях 9 и 10, где наименьшую роль игра ошибки титрования и где мало и влияние ошибок в оценке w, N, m_1 и m_2. Нескол менее надежны опыты 8, 7 и 4, где еще меньше влияние второй группы ошибок, но зам но больше влияние случайных ошибок титрования. Если придать опытам 1 и 2 вес опытам 3, 5 и 6 — вес 2, опыту 4 — вес 3, опытам 7 и 8 — вес 4 и опытам 9 и 10 — 5, то среднее значение k' почти не изменяется (равно $4,24 \cdot 10^{-3}$), что связано с хоро сходимостью отдельных значений [1].

Для увеличения точности результатов применялись удлиненные сроки наб дения и максимально возможные концентрации тетрафтороборат калия. Систем

Таблица

Температура 90,05° С. $m_1 = 0,009662$; $m_2 = 0,02821$; $w = 15,00$ мл; $k' = 0,00106$ ми

$\vartheta =$	0	15	30	45	60	75	90
$V =$	2,57	2,42	2,29	2,15	2,02	1,90	1,80
$\lg x =$	1,885	1,868	1,853	1,836	1,820	1,805	1,791
$\lg x' =$	1,885	1,869	1,853	1,837	1,821	1,806	1,790
$10^3 \Delta \lg x =$	0	—1	0	—1	—1	—1	1

Таблица

Температура 90,05°С. $m_1 = 0,09923$; $m_2 = 0,002821$; $k' = 0,00110$ мин$^{-1}$

$\vartheta =$	0	15	30	45	60	75	90	105
$V =$	2,00	1,87	1,725	1,63	1,52	1,38	1,28	1,17
$\lg x =$	1,824	1,808	1,789	1,776	1,761	1,741	1,725	1,708
$\lg x' =$	1,824	1,808	1,791	1,774	1,758	1,741	1,725	1,709
$10^3 \Delta \lg x =$	0	0	—2	2	3	0	0	—1

Таблица 14

ратура 80,0°C. $m_1 = 0{,}03423$; $m_2 = 0{,}02900$; $w = 14{,}57$ мл; $k' = 0{,}000386$ мин$^{-1}$

$\vartheta = 0$	30	60	90	120	150	180	210	мин
$V = 2{,}95$	2,50	2,10	1,72	1,29	0,84	0,44	0,09	мл
$x = 1{,}9795$	1,9678	1,9572	1,9468	1,9348	1,9218	1,9100	1,8993	
$x' = 1{,}9803$	1,9686	1,9570	1,9455	1,9339	1,9223	1,9107	1,8991	
$g\,x = 8$	—8	2	13	9	5	—7	2	

Таблица 15

Температура 80,0°C. $m_1 = 0{,}03971$; $m_2 = 0{,}02900$;
$w = 14{,}57$ мл; $k' = 0{,}000371$ мин$^{-1}$

$\vartheta = 30$	60	90	150
$V = 2{,}23$	1,75	1,26	0,37
$\lg x = 1{,}9663$	1,9553	1,9437	1,9218
$\lg x' = 1{,}9663$	1,9552	1,9440	1,9218
$10^4\,\Delta \lg x = 0$	1	—3	0

Таблица 16

ратура 69,95°C. $m_1 = 0{,}03483$; $m_2 = 0{,}02839$; $w = 14{,}67$ мл; $k' = 0{,}000172$ мин$^{-1}$

$\vartheta = 90$	120	150	180	210	270	300	330	мин
$V = 2{,}92$	2,73	2,52	2,30	2,145	1,72	1,54	1,25	мл
$g\,x = 1{,}9806$	1,9758	1,9705	1,9649	1,9608	1,9496	1,9448	1,9389	
$x' = 1{,}9807$	1,9756	1,9704	1,9653	1,9601	1,9448	1,9446	1,9394	
$\lg x = -1$	2	1	—4	7	—2	2	—5	

Таблица 17

ратура 69,95°C. $m_1 = 0{,}04024$; $m_2 = 0{,}02839$; $w = 14{,}67$; $k' = 0{,}000173$ мин$^{-1}$

$\vartheta = 90$	120	150	180	210	270	330	мин
$V = 2{,}87$	2,60	2,42	2,17	1,975	1,46	1,00	мл
$g\,x = 1{,}9821$	1,9764	1,9716	1,9669	1,9625	1,9508	1,9400	
$x' = 1{,}9821$	1,9769	1,9717	1,9665	1,9613	1,9510	1,9406	
$g\,x = 0$	—5	—1	4	12	—2	—6	

Таблица 18

ратура 49,90°C. $m_1 = 0{,}04033$; $m_2 = 0{,}141$; $w = 14{,}72$ мл; $k' = 0{,}000038$ мин$^{-1}$

$\vartheta = 20$	50	80	110	140	200	260	320	380	440	мин
$V = 1{,}68$	1,59	1,50	1,50	1,41	1,28	1,20	1,13	1,01	0,90	мл
$-\lg x) = 31$	50	70	70	88	116	133	148	175	197	
$-\lg x') = 39$	50	62	73	85	108	131	154	177	199	
$10^4\Delta \lg x = 8$	0	—8	3	—3	—8	—2	6	2	2	

Таблица 19

ратура 49,90°C. $m_1 = 0{,}04029$; $m_2 = 0{,}02821$; $w = 14{,}72$ мл; $k' = 0{,}0000375$ мин$^{-1}$

$\vartheta = 20$	50	80	110	140	200	260	320	380	440	мин
$V = 3{,}49$	3,43	3,35	3,35	3,27	2,15	3,09	2,96	2,86	2,75	мл
$-\lg x) = 36$	48	65	65	82	108	120	148	170	194	
$-\lg x') = 36$	47	58	63	81	104	126	148	171	194	
$10^4\Delta \lg x = 0$	—1	—7	3	—1	—4	6	0	1	0	

е ошибки при этих измерениях играли сравнительно малую роль: процентная ка в $\frac{w}{\lambda}(4m_1 - m_2)$ вызывала такую же процентную ошибку в $\lg\frac{x_1}{x_2}$ и, следователь- в константе скорости. Относительно большую роль играли случайные ошибки вания Так, в табл. 19 ΔV – 0,01 мл соответствует $\Delta \lg x$ – $2{,}2\cdot 10^{-4}$ и в то же вре- 420 мин. $\lg x$ изменяется всего на $160\cdot 10^{-4}$.

Для изучения скорости реакции при 20 необходимо было увеличить длительность дения и производить отбор проб с большими интервалами По ряду причин мы ждены были применить термостат без мешалки, пределы колебания температуры

в нем определялись ежедневно по максимальному и минимальному термометрам; в течение 16-суточного периода наблюдений температура колебалась в пределах 20,15—17,5° (падение температуры связано, повидимому, с выключением тока).

Зависимость $(2 - \lg x) = f(\vartheta$ часов) изображена на рис. 1. Разброс точек связан не только с колебаниями температуры, но и с случайными

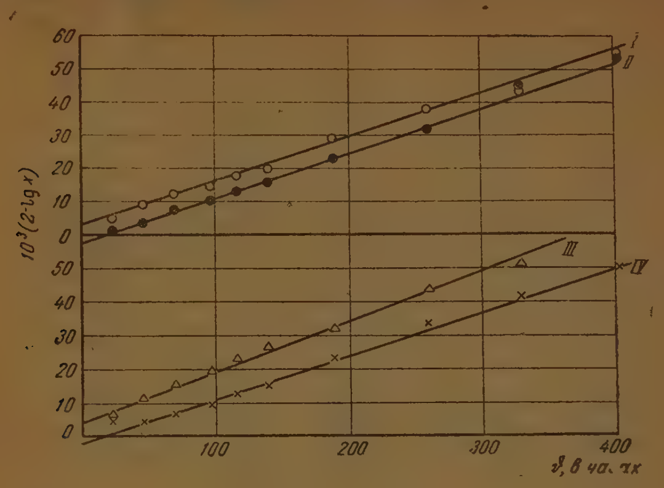


Рис. 1

ошибками титрования ($\Delta V = 0{,}01$ мл соответствует $\Delta \lg x =$ от $7{,}5 \cdot 10^{-}$ до $4 \cdot 10^{-4}$). Основные данные для опытов следующие:

	m_1	m_2	k' (мин$^{-1}$)
1	0,02116	0,05169	$2{,}15 \cdot 10^{-6}$
2	0,01930	0,02018	$2{,}29 \cdot 10^{-6}$
3	0,01096	0,05287	$2{,}50 \cdot 10^{-6}$
4	0,01016	0,02067	$2{,}17 \cdot 10^{-6}$

Зависимость логарифма константы скорости от обратного значения температуры изображена на рис. 2. В интервале от 20 до 70° эта зависимость близка к прямолинейной и передается уравнением

$$\lg k'_{\text{мин}^{-1}} = -\frac{3730}{T} + 7{,}11;$$

но при дальнейшем повышении температуры $\lg k'$ возрастает чрезмерно быстро. Возможно, что при разложении BF'_4 протекают две параллельные реакции первого порядка, обладающие резко различными энергиями активации. Тогда

$$k' = k_1 \exp\left[-\frac{E_1}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)\right] + k_2 \exp\left[-\frac{E_2}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)\right].$$

Изучение скорости разложения концентрированных растворов в щелочной среде. Влияние концентрации солей

Для проверки сохранения найденных выше закономерностей в концентрированных растворах был поставлен ряд опытов изучения взаимодействия со щелочью 1 *M* раствора $NaBF_4$. Эти опыты могли дать и более точные данные о значении константы скорости реакции при низких температурах.

Отмеренное количество раствора NaOH известной концентрации выдерживалось ермостате в течение 60—80 мин., после чего в колбу вносилась навеска $NaBF_4$, расрение которой (при встряхивании) длилось менее минуты. Методика отбора проб нализов была такова же, как описанная ранее, но в ряде случаев титрование велось

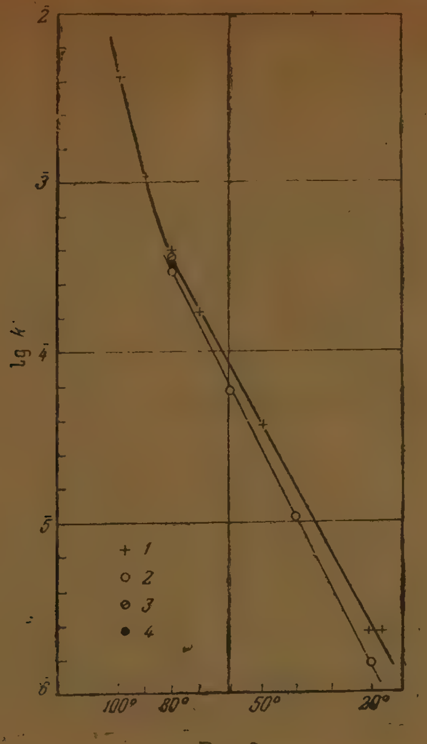


Рис. 2

обычной бюретки на 10 мл. Методика расчетов незначительно отличалась от прежней том отношении, что для вычисления отобранной доли раствора определялся (в двухех пробах) вес отобранной пробы.

Результаты опытов приведены в табл. 20—23. В связи с большим значением m_1 $\frac{\partial \lg x}{\partial V}$ постоянна для каждого опыта. Сходимость найденных $\lg x$ вычисленных $\lg x'$ очень хорошая.

Таблица 20

эмпература 20,0°C; $m_1 = 1,0000$; $m_2 = 0,01856$; $\frac{\partial \lg x}{\partial V} = 10^{-3}$; $\lg x_0 = 1,99993$;

$k' = 1,48 \cdot 10^{-6}$ мин$^{-1}$

$\vartheta =$	10	70	130	190	250	310	370	430	550	610	670	730 мин.
$^5(2 - \lg x) =$	6	17	26	35	44	53	62	71	87	99	104	114
$^5(2 - \lg x') =$	8	17	26	35	44	53	62	71	88	97	106	115

Таблица 21

эмпература 40,0°C; $m_1 = 0,9989$; $m_2 = 0,05108$; $\frac{\partial \lg x}{\partial V} = 0,7 \cdot 10^{-3}$; $\lg x_0 = 1,99994$;

$k' = 1,08 \cdot 10^{-5}$ мин$^{-1}$

$\vartheta =$	40	70	100	130	160	190	220	250	280	300 мин.
$^5(2 - \lg x) =$	51	82	110	146	183	211	244	276	308	332
$^5(2 - \lg x') =$	49	82	114	146	179	211	244	276	308	330

Таблица 22

Температура 60,0° С; $m_1 = 0,97885$; $m_2 = 0,0850$; $\frac{\partial \lg x}{\partial V} = 10^{-3}$; $\lg x_0 = 1,9998$

$k' = 5,81 \cdot 10^{-5}$ мин$^{-1}$

$\vartheta =$	15	30	45	75	90	120	135 мин
$10^5 (2 - \lg x) =$	108	195	276	444	538	710	807
$10^5 (2 - \lg x') =$	103	190	277	452	539	714	801

Таблица 23

Температура 80,0°С; $m_1 = 0,99960$; $m_2 = 0,09324$; $\frac{\partial \lg x}{\partial V} = 1,1 \cdot 10^{-3}$; $\lg x_0 = 2,0002$

$k' = 2,98 \cdot 10^{-4}$ мин$^{-1}$

$\vartheta =$	5,2	10,7	16,6	21,93	27,65 мин
$10^5 (2 - \lg x) =$	139	301	470	637	800
$10^5 (2 - \lg x') =$	135	299	474	633	804

Значения $\lg k' = f\left(\frac{1}{T}\right)$ изображены на рис. 2. Они хорошо передаются уравнением

$$\lg k' = -\frac{3921,5}{T} + 7,554.$$

Кажущаяся энергия активации равна $E = 17\,940$ cal.

Найденные константы скорости отчетливо ниже определенных ранее в разбавленных растворах KBF_4 (в 1,6 раза при 20° и в 1,26 раза при 80°С). Повидимому, это снижение скорости вызвано солевым эффектом, хотя последний необычен для мономолекулярных реакций. Это подтвердилось тем, что k' скорости разложения разбавленных растворов $NaBF_4$ (табл. 24 и 25) совпадает с найденными для растворов KBF_4, а введение в раствор KBF_4 значительных количеств $NaNO_3$ снижает скорость реакции (табл. 26).

Таблица 24

Температура 80,0°С; $m_1 = 0,03373$ ($NaBF_4$); $m_2 = 0,02534$; $\lg x_0 = 1,9997$; $\frac{\partial \lg x}{\partial V} = 2,1 \div 2,4 \cdot 10^{-2}$; $k' = 0,000393$ мин$^{-1}$

$\vartheta =$	60	90	120	150	180	195 мин
$10^4 (2 - \lg x) =$	244	357	467	588	707	776
$10^4 (2 - \lg x') =$	239	357	475	592	711	769

Таблица 25

Температура 80,0°С; $m_1 = 0,03483$ ($NaBF_4$); $m_2 = 0,02534$; $\lg x_0 = 2,0013$; $k' = 0,000393$ мин$^{-1}$

$\vartheta =$	90	120	150	180	195	210 мин
$10^4 (2 - \lg x) =$	344	454	571	690	749	810
$10^4 (2 - \lg x') =$	339	450	573	691	749	808

Таблица 26

Температура 80,0°С; $m_1 = 0,03986$ (KBF_4); $m_2 = 0,02534$; $m_{NaNO_3} = 1,0$; $\lg x_0 - 1,9971$; $k' = 0,000337$ мин$^{-1}$

$\vartheta =$	30	60	90	150	180	210 мин.
$10^4 (2 - \lg x) =$	124	235	335	525	637	744
$10^4 (2 - \lg x') =$	130	231	334	525	635	737

Разложение KBF_4 в водных растворах

На рис. 3 представлен ход разложения первоначально нейтральных створов KBF_4 при температуре, колебавшейся в пределах 17,5—20°. чальные участки кривых соответствуют протеканию гидролиза по заву реакций первого порядка, причем константы скорости близки к найным при изучении разложения их в щелочных растворах

для 0,02892 *M* KBF_4 $k' = 2{,}27 \cdot 10^{-6}$ мин$^{-1}$,
для 0,00509 *M* KBF_4 $k' = 2{,}2 \cdot 10^{-6}$ мин$^{-1}$.

Это подтверждает, что лимитирующий скорость разложения BF'_4 оцесс протекает без участия OH'. По мере накопления в растворе проктов гидролиза (при разложении 0,02892 *M* раствора на 4,5—5%) скоть реакции заметно возрастает и кривая $x = f(\vartheta)$ имеет обычный для окаталитических процессов характер. Дальнейшее замедление реакции связано с приближением к состоянию равновесия. В растворе с меньшей начальной концентрацией BF_4' автокатализ должен был бы стать замет-

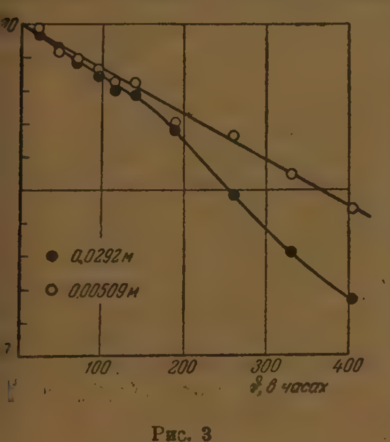


Рис. 3

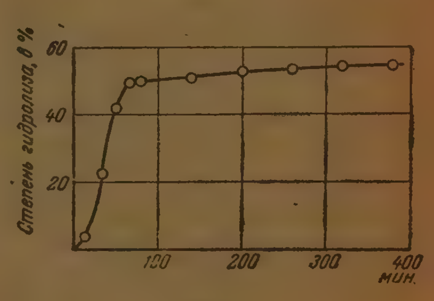


Рис. 4

и при соответственно большей степени гидролиза.

Весьма резко проявляется автокаталитический ход реакции разлония BF_4' при 100° * (рис. 4).

При разложении BF'_4 в щелочной среде автокаталитического участка ложения не наблюдается. В связи с этим можно предположить, что окатализ связан с накоплением ионов водорода. Это предположение ло подтверждено позднее [9].

Каталитическое действие ионов водорода могло быть сопоставлено начительным поляризующим влиянием их. В связи с этим было интено испытать, не ускоряет ли разложение BF_4' присутствие многовалентх катионов.

Для выяснения влияния присутствия ионов кальция к нагретым до смесям 10 мл 3*M* $CaCl_2$+20 мл 0,09837 *N* NaOH прибавлялись навески F_4 и через определенные промежутки времени содержимое колбы лтровывалось 0,1 *N* HCl в присутствии метилоранжа **. Результаты тов и вычисленные единичные значения k' приведены в табл. 27.

Таким образом, в 1 *M* $CaCl_2$ константа скорости возрастает в 5—6 раз.

---

* В этом случае пробы вносились в охлажденный во льду избыток щелочи, чем явалась реакция. Избыток щелочи оттитровывался 0,1 *N* кислотой.

** При этом 1 г-ион разложенного BF_4' эквивалентен 3 молям NaOH, F' связыся в осадок CaF_2 и не вредит титрованию.

Таблица 27

Температура 80,0°C; $m_{CaCl_2} = 1,0$; $k^1 = 19 \cdot 10^{-4}$ мин$^{-1}$

ϑ =	30	60	90	120 мин.
Нач. $m_{BF'_4}$ =	0,03363	0,3316	0,03442	0,03349
$10^4 (2 - \lg x)$ =	544	1198	1691	2372
$10^4 k^1$ =	18,1	20,0	18,8	19,8

Общая характеристика свойств растворов тетрафтороборатов

Исследование показало, что общеизвестная устойчивость водн растворов тетрафтороборатов связана не с условиями равновесия, а с чр вычайно низким значением константы скорости разложения BF'_4 п низких температурах. Применение элементарной статистики мономо кулярных растворов по Мильвину-Хьюзу приводит к выводу, что к станта скорости разложения BF'_4 приблизительно в 10^4 раз ниже выч сленной. В связи с медленностью реакций свойства растворов тетрафто боратов могут существенно зависеть от «истории» его. В особенности необходимо учитывать при измерении растворимости трудно растворим тетрафтороборатов (K, Rb, Cs, нитрона) при низких температурах, т как в этих случаях велика равновесная степень гидролиза при слаб влиянии автокатализа. Следует различить метастабильное равнове твердой соли с не подвергшимся заметному гидролизу раствором и с бильное равновесие растворимости в пришедшем в состояние гидроли ческого равновесия растворе.

В случае хорошо растворимых солей щелочноземельных и тяжел металлов состояние равновесия наступает значительно быстрее как всл ствие ускоряющего действия катиона (непосредственно доказанного д $Ca^{\cdot\cdot}$), так и благодаря каталитическому действию ионов водорода. Высок концентрация ионов водорода в этих случаях вызывается высокой общ концентрацией соли и смещением положения равновесия вследст осаждения трудно растворимого фторида.

Несмотря на низкое значение константы скорости разложения B выделение хорошо растворимых тетрафтороборатов выпариванием р творов, даже щелочных, обычными методами должно сопровождат значительным разложением соли.

Так, при испарении при 20° в течение суток и константе скоро $k' \approx 2,2 \cdot 10^{-6}$ * степень разложения соли достигает 7% *. При выпа вании при 80° та же степень разложения достигается за 75 мин. Поэто до выпаривания щелочной раствор сравнительно быстро становится кисл после чего разложение более ускоряется.

Выпаривание растворов этих солей должно производиться при низ температуре и весьма быстро, например, при тонком слое раствора в соком вакууме. При невозможности осуществить быстрее низкотемпе турное испарение целесообразно еще до выпаривания раствора им в нем избыток борной и фтороборной кислот, т. е. приблизить его к стоянию гидролитического равновесия.

Перекристаллизацию хорошо растворимых тетрафтороборатов н вести и при возможно низких температурах.

Выводы

1. Разложение тетрафтороборатов в щелочных растворах протек по уравнению первого порядка. Скорость гидролитического разлож...

---

* Т. е. в отсутствие ускоряющих разложение катионов.

рвоначально та же, но затем проявляется каталитическое действие нов водорода.

2. В разбавленных растворах KBF_4 константа скорости $k'=0{,}4343\,k$ при ипературах от 20 до 70—80° изменяется по уравнению $\lg k'_{мин^{-1}} = -\frac{3730}{T} +$ 7,11. При дальнейшем повышении температуры скорость реакции возстает сильнее.

Исследованная реакция относится к разряду «медленных реакций».

3. С увеличением концентрации солей константа скорости незначиьно снижается. В $1M$ растворе $NaBF_4$ при 20—80°

$$\lg k' = -\frac{3921{,}5}{T} + 7{,}554.$$

В присутствии $Ca^{\cdot\cdot}$ скорость разложения BF'_4 возрастает.

Днепропетровский металлургический институт
им. Сталина
Лаборатория общей химии

Поступила
26. XI. 1946

ЛИТЕРАТУРА

Berzelius, Pogg. Ann. 2, 113, 1824.
F. Stolba, Chem. Zbl. (3) 8, 395, 1872.
R. Abegg, C. Fox, W. Herz, Z. anorg. allg. Chem. 35, 129, 1903.
E. Kern, T. Jones, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. 57, 273, 1930.
И. Г. Рысс, Докл. АН СССР 52, 421, 1946.
E. Wilke-Dörfurt, G. Balz, Z. anorg. allg. Chem. 159, 197, 1927.
A. Travers, L. Malaprade, Bull. Soc. Chim. 47, 788, 1930.
A. Travers, C. R. 173, 836, 1921.
И. Г. Рысс, Журн. общ. химии 16, 531, 1946; Заводская лаборатория 12, № 7—8, 1946.
И. Г. Рысс и М. М. Слуцкая, Бюлл. ВХО им. Менделеева, № 9, 37, 1940.

ИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ПРОЦЕССЫ ДИФФУЗИИ ПРИ ВОЗНИКНОВЕНИИ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ ФОСФОРОВ

Ф. Д. Клемент

Известно несколько работ, относящихся к действию газов на люми-ценцию твердых тел.

Лилиенфельд [1] наблюдал изменение цвета свечения стекла (зеленого в красный) электрическом разряде в стеклянной трубке в присутствии кислорода. Брюннин- [2] установил, что зеленое свечение, присущее солям закиси марганца, переходит асное свечение солей окиси. Окисление идет в присутствии кислорода под действи-атодных лучей. Бейтель и Кутцельниг [3] обнаружили, что окись цинка, дающая го-коричневую флуоресценцию, после нахождения в течение 2 часов в атмосфере кной углекислоты начинает светиться светлофиолетовым цветом. Оказалось, что м цветом светит карбонат, в который в этих условиях может превращаться окись. Любопытное явление наблюдал Датт [4]. Некоторые органические вещества (хи- антрацен, флуоресцеин, эозин), хорошо флуоресцирующие в растворах, теряют свою способность при длительной очистке (перегонка в вакууме, перекристалли-я). Если же после такой очистки эти вещества пробудут некоторое время на воз- они вновь обретают свою способность светиться. Явление не получило окончатель- объяснения.

Вейль [5] обнаружил, что силикатное стекло с примесью AgCl окрашивается в тый цвет и приобретает способность светиться после нагревания в водороде при 120°. ор считает, что свечение вызывается атомарным серебром, которое возникает в ре-тате восстановительной реакции с водородом. Аналогичные наблюдения сделаны ием над системами NaCl + Ag и KCl + Ag.

Гильш и Поль [6] пришли к заключению, что обнаруженные ими ранее *U*-центры лочно-галоидных кристаллах представляют собой молекулы щелочного гидрида. молекулы возникают в результате диффузии внутрь кристалла водорода, который ирует со стехиометрически излишним щелочным металлом. Гонрат [7] приписывает ение *U*-центров окиси углерода, так как при нагревании щелочно-галоидных кри-лов в атмосфере этого газа он наблюдал возникновение такого же свечения. В той аботе Гонрат обнаружил новый случай флюоресценции щелочно-галоидных кри-лов, возникающей при их нагревании в среде кислорода.

Интересное исследование выполнено Моргенштерн [8]. Ею обнаружено возникно-е люмин сцентной способности у щелочно-галоидных солей при диффузии внутрь ешетки (при высокой температуре) азота, кислорода, аргона. Свечение не связано кими-либо химическими реакциями, так как спектральная характеристика све-я не зависит от природы газа. Наблюдения над перемещением границы светящейся со временем показали, что диффузия идет тем скорее, чем больше постоянная ре-а кристалла. Автор относит свечение к переходам с участием дискретных уровней, икающих из-за нарушения периодичности поля решетки в результате внедрения газовых молекул.

В приведенных работах мы имеем примеры либо такого химического действия га- которое изменяет уже имеющиеся люмин сцентные свойства вещества, либо та- при котором создается способность люмин сценции. В последнем случае либо так-идет химическая реакция и способность свечения принадлежит ее продуктам, молекулы газа сами, как таковые, играют роль своеобразного активатора.

Другая группа работ относится к случаю, когда отмечается тушащее действие . Так, Каутский и Гирш [9], Кондратьев и Зискин [10], Хомзе [11] исследовали ни тушащего действия главным образом кислорода на различные «адсорбат-оры». В лаборатории Теренина изучалось тушение свечения Al_2O_3 и некоторых нических веществ электроотрицательными газами и парами (O_2, Cl_2, J_2), а также ыми органическими парами. Сюда относятся работы Гачковского и Теренина [12], арова [13], Тибилова [14]. Во всех этих работах авторы приходят к заключению, механизм тушения сводится к перехвату энергии возбужденного центра свечения электрона тушащей молекулой.

Нового рода явление было обнаружено нами при изучении щелочно-оидных фосфоров, получающихся при возгонке в вакууме тонких в основания (щелочно-галоидные соли) и активатора (таллий и его

соли) [15]. При легком дополнительном прогреве такого двойного сл он приобретает свойства фосфора. Температура необходимого прогре варьирует в зависимости от соотношения величины частицы активато и постоянной решетки основания. Например, при TlCl в качестве актив тора для разных оснований требовался такой прогрев: NaCl 200—250° KCl 100—110°; RbC 80—90°; CsCl 50—60°. При KCl в качестве осн вания разные активаторы давали фосфор при прогреве: TlCl 100—110° TlBr 150—200°, TlJ 400°. Система CsJ + TlCl давала фосфор без всяко дополнительного прогрева. Учет размеров соответствующих молек активатора и постоянной решетки основания показывает, что температу необходимого прогрева тем больше, чем больше отношение этих дв величин. Нами было показано, что возникновение подобных фосфор связано с диффузией активатора в решетку основания.

Обращаясь к роли кислорода в явлениях возникновения этих фосфор приведем сначала факт, отмеченный Терениным и автором еще в перв публикации по люминесценции таких систем [16]. Если после нанесен слоя щелочно-галоидной соли впустить воздух в сосуд, где производит возгонка, то при последующем нанесении на слой основания слоя акт ватора фосфор не возникает, хотя бы система подвергалась дополнител ной обработке, вызывающей способность свечения при отсутствии в душной прослойки между основанием и активатором. Это наблюдало и при разных солях в качестве основания (KCl, CsCl, CsJ), и при разн соединениях Tl в качестве активатора (Tl, TlCl, Tl_2S). При этом даже в т случаях, когда перед нанесением активатора воздух вновь откачивал фосфор возникал с затруднениями. Вместе с тем прогрев слоя KCl п температуре около 300° C и одновременной откачке восстанавливал усл вия для возникновения фосфора при последующем нанесении активатор Способность свечения возникала также и без откачки при прогреве с стемы «основание + воздух + активатор» при температуре около 300° (вместо нормальных 100—150°).

Аналогичное воздуху действие оказывал и чистый кислород. Сл водорода между основанием и активатором лишь в слабой степени меш возникновению фосфора.

Надо полагать, что слой кислорода, адсорбированный на поверхнос соли или оклюдированный ее объемом, препятствует диффузии активато в решетку основания.

Наиболее интересный факт заключается как раз в обратном действ кислорода. В ходе дальнейшего изучения фосфоров, полученных субл мацией в вакууме, было установлено следующее явление. Если напуска воздух в сосуд не между возгонкой основания и активатора, а уже пос возгонки обеих компонент фосфора, то присутствие воздуха обраща систему в фосфор без всякого дополнительного прогрева.

Последовательными пробами было установлено, что это действ вызывает кислород воздуха: ни азот, ни углекислота, ни водяные па его не вызывают; чистый же кислород дает этот эффект, так же как и в дух. Для возникновения эффекта достаточно давления воздуха в несколь десятков мм Hg. При давлении порядка долей мм Hg эффект не набл дается даже при длительном (порядка суток и более) пребывании сл в атмосфере воздуха. Напускание воздуха при атмосферном давлен превращает систему KCl + TlCl в фосфор на протяжении секунды и ли в случае мешающих загрязнений более медленно. В частности, если в стить в сосуд сперва азот и затем, откачав его, впустить кислород, то с собность к свечению возникает лишь через несколько десятков мин

Была предпринята серия опытов для проверки разных возможн объяснений эффекта. Чисто химическое объяснение отпало, так как эфф наблюдался и с различными неокисляющимися соединениями активато а не только с металлическим таллием, на котором он был обнаруж Попытки строить схемы, аналогичные многослойным системам в сложн

эдах, в которых существенна электроотрицательная природа кисло-
а, также не дали результата, так как еще более электроотрицательный
р не вызывал такого же эффекта, как не давал его и электроположи-
ьный водород, впущенный между основанием и активатором. Вместе
эм и химические и электростатические картины должны были быть
рошены еще и потому, что по своему спектру фосфо́ры, возникшие
действием кислорода, ничем не отличались от фосфо́ров, образовав-
хся в результате диффузии активатора под действием нагрева в вакууме
пектры которых фотографировались также в вакууме. Это обстоятель-
э говорило вообще против какой-либо активной роли кислорода в самих
нтрах» свечения.

В параллелизме между действием кислорода и действием нагрева
людалось и некоторое количественное соответствие. Нагрев мог быть
енен впусканием воздуха во всех тех случаях, когда для обеспечения
фузии требовался нагрев приблизительно не более 150° С. В случаях,
бовавших нагрева до 150—200° С (например для KCl + TlBr), способ-
ть свечения под действием воздуха возникала лишь постепенно, до-
гая полной силы через несколько часов. Что касается систем, требо-
ших еще более высокого нагрева (например, KCl + TlJ), то воздух
бще не в состоянии был вызвать способность свечения (даже через
яц пребывания на воздухе).

Эти факты привели к мысли, что действие кислорода, как и действие
рева, сводится лишь к облегчению диффузии активатора в основание
фо̀ра. Такое действие кислорода могло бы возникнуть за счет теплоты,
целяющейся при диффузии самого кислорода и вызывающей локальный
огрев основания. Кислород известен своей диффузионной способностью.
лекула кислорода — одна из самых маленьких по размеру активных
лекул. Если не считать электроположительного водорода, то из актив-
х газов такого же, как у кислорода, порядка размер молекулы лишь
фтора, опыты с которым не могли быть поставлены по техническим
ичинам.

Наблюдаемое при предварительном (до нанесения активатора) и по-
эдующем впускании воздуха различие легко объясняется с этой точки
эния. В первом случае можно думать, что теплота диффузии успевает
эсосаться и потому присутствие воздуха не содействует диффузии акти-
гора. Более того, в этом случае присутствие воздуха может затруднять
ффузию, которая должна была бы итти при дополнительном впускании
здуха уже после нанесения активатора: места, на которые могла бы
одиффундировать новая порция воздуха, уже заняты. Действительно,
щающее действие воздуха, попавшего на слой основания до нанесения
тиватора, наблюдается не только при термической обработке фосфо̀ра,
и при попытке получить фосфо̀р напусканием воздуха. Так, для системы
KCl + воздух + TlCl + воздух» полное свечение возникает лишь через
сколько часов после вторичного напускания воздуха. Этим объясняется
тот факт, что «диффузионные» фосфо̀ры, возникающие при простом
ешении на воздухе порошков основания и активатора, приобретают
лную яркость лишь при длительном стоянии на воздухе, если не содей-
вовать их возникновению нагревом, хотя приготовленная в вакууме
алогичная система дает фосфо̀р сразу же при впускании воздуха.

Подтверждением мысли о содействии кислорода диффузии активатора
ужит такой факт. При нанесении на слой KCl в качестве активатора
эталлического таллия последний образовывал обычно заметный на-глаз
эталлический налет. Нагрев этого слоя до температуры, при которой он
иобретает свойства фосфо̀ра, всегда сопровождается своеобразным
осветлением слоя. Так как при этих температурах летучести металла
це не наблюдается, то естественно было объяснить это явление расса-
ыванием скопления частиц металла и диффузией их в слой KCl.

Аналогичное просветление металлического слоя, нанесенного на ще-

лочно-галлоидную соль, всегда вызывал и кислород. Объяснить эт окислением металла нельзя, так как окислы таллия коричнево-черног цвета. С другой стороны, такое же рассасывающее действие оказыва кислород и по отношению к слою $TlCl$, который легко обнаруживалс как по особому матовому оттенку, так и вследствие своей непрозрачност для лучей с длиной волны $\lambda < 3660$ Å.

Наконец, был поставлен решающий эксперимент, который долже был дать прямую демонстрацию диффузии активатора под действие кислорода. Так как толщина слоя основания очень мала, непосредственн наблюдать диффузию в глубину слоя очень трудно. Поэтому была сделан попытка обнаружить диффузию активатора вдоль слоя основания. Пр хорошем вакууме возгоняемые из отростков сосуда вещества летел молекулярным пучком. Вследствие этого с помощью соответствующе диафрагмы легко было покрыть слоем активатора лишь часть слоя осно вания; граница слоя активатора была резко видна. На окошке сосудик был нанесен слой $CsCl$; половина этого слоя была покрыта слоем метал лического таллия. Положение границы слоя таллия было отмечено, сосуд был оставлен стоять с сохранением вакуума. Проба свечения сраз после возгонки слоев никакого св чения не обнаружила.

Через неделю пребывания в вакууме граница металлического сло активатора нисколько не сместилась. Проба свечения вновь никаког свечения не обнаружила. Тогда в сосуд был впущен воздух. Слой сраз просветлел и появилась способность свечения. После этого сосуд внов был оставлен стоять, но уже с воздухом. Проба свечения через еще одн неделю показала, что граница светящейся зоны переместилась в сторон неактивированного таллием слоя $CsCl$ на 5 мм.

В фосфорах этого типа отсутствие или наличие послесвечения зависи от концентрации активатора (наблюдается лишь при малых концентрация активатора). В связи с этим в более тонких опытах удавалось проследит не только за фактом появления активатора (в результате диффузии в таком месте, где его раньше не было, но и за постепенным нарастание количества активатора. При возгонке слоев на стенку сосуда мы имел непосредственно на стенке слой щелочно-галоидной соли, а на нем сло соли таллия. При использовании веществ, с которыми диффузия шл постепенно даже в присутствии воздуха (например $KCl + TlBr$), и пр возгонке слоев подходящей толщины в случае наблюдения системы с стороны KCl мы могли последовательно видеть такие этапы процесса Вначале слой вообще не светится. Затем возникает свечение с заметны послесвечением. Наконец, при достаточно тонком слое KCl и достаточно количестве активатора послесвечение подавляется и остается тольк мгновенное свечение, наблюдаемое лишь во время облучения.

При наблюдении картины со стороны активатора последовательност явлений была иной. Вначале свечения нет. После начала диффузии на блюдается свечение без послесвечения. Наконец, при достаточно тонко слое активатора и толстом слое KCl возникает послесвечение.

Интересно отметить, что напускание воздуха в сосуд со слоем $KCl + Tl$ находящимся при температуре жидкого воздуха, не вызывает свечения Если, оставив воздух в сосуде, дать сосуду нагреться до комнатной тем пературы, то возникает нормальное свечение. Повидимому, при темпера туре жидкого воздуха в кристалл основания не диффундирует не тольк активатор, но и воздух. В противном случае воздух, уже продиффунди ровавший в основание при низкой температуре, при которой активато сразу за воздухом последовать не мог (свечение не возникло!), должен был бы затруднить последующую диффузию активатора, как и в случа воздушной прослойки между основанием и активатором (так как теплот диффузии была «растрачена» преждевременно). Такое представлени подтверждается и следующим опытом. Впущенный при низкой температуре в сосуд со слоем $KCl + Tl$ воздух после пребывания в сосуде в течени

)—15 мин. был откачан при низкой температуре, после чего сосуд нагре-лся до комнатной температуры. Свечения не было. Напускание новой рции воздуха при комнатной температуре сразу же, как обычно, выз-ло свечение. При напускании же воздуха на слой KCl при комнатной мпературе до нанесения активатора откачка способна устранить мешаю-ее действие воздуха лишь в том случае, если она ведется при прогреве оя KCl при температуре не ниже 300° С. Ввиду того что в данном случае сле откачки даже при пониженной температуре никакой помехи для зникновения фосфора при последующем напускании воздуха не наблю-ется, естественно думать, что при низкой температуре воздух в кристалл диффундировал.

Родственным нашему явлению, повидимому, нужно считать факт, иводимый Внуковой [17]. Давно известный эффект Гершеля (ослаб-ние и уничтожение скрытого изображения при освещении фотопла-инки красным или инфракрасным светом) наблюдается, по Внуковой, шь в том случае, если пластинка находится в среде воздуха или кисло-да, что свидетельствует о способности именно кислорода содействовать ссасыванию коллоидальных частиц металлов, из которых состоит рытое изображение. В вакууме, в среде N_2 и CO_2 эффект Гершеля, гласно Внуковой, не наблюдается. Возможно, что некоторое отношение рассматриваемому явлению имеют наблюдения, описываемые Де Буром 8]. При нагревании сублимированного в вакууме мелкокристалличе-ого слоя соли происходит уменьшение ее поверхности из-за уплотнения. нако силы, связывающие отдельные кристаллики после уплотнения, гут быть преодолены молекулами или атомами, способными сильно сорбироваться. Адсорбированные частицы вновь отталкивают друг друга кристаллики слоя, и общая поверхность слоя снова увеличивается. и удалении адсорбата при низкой температуре слой остается в таком збухшем состоянии. Это явление наблюдалось при адсорбции цезия слое CaF_2.

Де Бур приводит и другие факты. Так, щелочные металлы (K, Rb, Cs) состоянии проникать внутрь решетки графита, вызывая разбухание шетки; иод способен диффундировать в слой NaBr, вызывая его раз-лотнение.

Однако в настоящее время еще трудно настаивать на каком-нибудь ределенном механизме явления. Не подлежит сомнению лишь самый кт способности кислорода содействовать диффузии молекул таллиевых единений в решетку щелочно-галлоидных солей. Явления люминесцен-и могут рассматриваться с методической точки зрения, как эффективный дикатор подобных процессов. С другой стороны, нам хочется отметить методические возможности, которые открываются для изучения влияния зов на процессы образования фосфоров разработанной нами методикой готовления фосфоров путем возгонки в вакууме. Данная работа иллю-рирует эти возможности.

Ленинградский гос. университет
Физический институт
Ленинград

Поступила
27.XI.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Lilienfeld, Ber. Deutsch. Phys. Ges. 631, 1906.
2. L. Brunninghaus, J. de phys. 2, 398, 1931.
3. E. Beutel u. A. Kutzelnigg, Wien., Ber. **141**, 437, 1932.
4. S. Dutt, J. Ind. Chem. Soc. 7, 505, 1930.
5. W. Weyl, Sprechsaal, **70**, 578, 1937.
6. R. Hilsch u. R. Pohl, Gött. Nachr. 322, 1933.
7. W. Honrath, Ann. d. Phys. **29**, 421, 1937.
8. З. Моргенштерн, Диссертация, ГОИ, 1941.
9. H. Kautsky u. A. Hirsch, Zeitschr. anorg. Chem. **222**, 126, 1935.
10. В. Кондратьев и М. Зискин, Sow. Phys. **6**, 293, 1934.
11. H. Chomse, Zeitschr. anorg. Chem. **233**, 145, 1937.
12. В. Гачковский и А. Теренин, Изв. АН СССР, сер. хим. **5**, 805, 1936.
13. К. Каспаров, Докл. АН СССР **23**, 515, 1940.
14. С. Тибилов, Журн. физ. хим. **14**, 953, 1940.
15. Ф. Клемент, Докл. АН СССР **46**, 295, 1945.
16. А. Теренин и Ф. Клемент, Acta Physicochimica URSS **1**, 941, 1935; Учен. зап. ЛГУ, сер. физ., **1**, 73, 1935.
17. Ф. Внукова, Журн. физ. хим. **9**, 593, 1937.
18. Ж. Де Бур, Электронная эмиссия и явления адсорбции, стр. 155, 1936.

К ТЕОРИИ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

I. О ВЛИЯНИИ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ФАЗАХ

Б. Ф. Ормонт

Введение

В химии известна большая группа теоретически и практически важ-ıх реакций, относящихся к системам, состоящим из твердой и газооб-зной фаз и отличающихся тем, что по общепринятому мнению процесс отекает либо в газовой фазе (а вещество твердой фазы в реакцию вступает и в крайнем случае участвует в ней в качестве катализатора, изменяясь в процессе катализа), либо в твердой фазе (вещество же зовой фазы соприсутствует, не влияя на ход реакции в твердой фазе).

В литературе опубликованы сотни работ, авторы коих изучали превра-зния в твердых телах, например процесс перехода мелкодисперсных орфных окислов в кристаллические типа $|Cr_2O_3| \rightarrow [Cr_2O_3]$ *. При этом тщательно описывались многие детали реакции, кроме одной—става газовой фазы, каковой был «обычный» лабораторный воздух. в лабораторном воздухе можно ожидать присутствия следов многих зов и пренебрежение вопросом о составе этого воздуха было бы допу-имо лишь в том случае, если бы последний не влиял на ход многих ких процессов. Как будет рассмотрено ниже, подобное мнение ни в какой ре не соответствует истинному положению дела и глубоко ошибочно.

В теориях гетерогенного катализа поверхность катализатора при-мается более или менее неоднородной, но обычно — статистически изменной в процессе катализа. Тем самым, по существу, оставляется внимания тот факт, что если состав газовой фазы может влиять на струк-ру поверхностно-активного вещества, то это означает, что в процессе акции активная поверхность катализатора может резко меняться.

В петрографии всегда допускалось влияние «летучих»— «минерали-торов» на процесс образования минералов, и прежде всего из расплавов. всяком случае Левинсон-Лессинг, рассматривая влияние «летучих» мпонентов на процесс кристаллизации магмы, указывал [1], что их йствие в основном двояко — оно понижает вязкость и точку плавления смы. Кроме того, он допускал, что «летучие» могут изменить порядок целения минералов из расплава. «Не лишено также вероятия,— ука-зал Левинсон-Лессинг, что часть этих газов оказывает каталитическое йствие, вызывает некоторые реакции, которые без них не совершались или шли бы иначе».

Таким образом, каталитическое влияние минерализаторов на ход которых, определенно не указанных, процессов в расплавах рассматри-лось как «не лишенное вероятия». Между тем, влияние «летучих» на оцесс образования минералов и пород более многообразно и несомненно оявляется настолько часто, что рассмотрение его должно было бы стать едметом специального раздела соответствующих дисциплин.

Так или иначе, затронутая нами проблема имеет непосредственное ачение, во всяком случае для теоретической неорганической химии, рии катализа и петрографии.

---

* [ ] кристаллическое, | | аморфное состояние.

О несуществовании точек перехода $T_п$ для систем: $|A| \to [A]_\alpha$

Реакции, подобные $|A| \to [A]_\alpha$, монотропны по существу, то ест протекают во всех интервалах температур (до температуры сублимации с уменьшением свободной энергии. Непонимание этого факта приводи к многим курьезным формулировкам. Так, даже в столь фундаменталь ном справочнике, как Strukturbericht (SB), воспроизводятся без каких либо комментариев данные многих авторов, пытавшихся рентгеногра фически установить точку превращения для $|A| \to [A]_\alpha$. В качеств примера приведем подробно прореферированную в SB (1937) работ Танака [3], в которой указанный автор нашел (для $p = 1$ атм), что тем пература перехода $|Se| \to [Se]_{мет}$ лежит между 74 и 74,5° С (!).

В действительности переход таких систем происходит при температуре при которой это становится возможным по кинетическим соображениям хотя в строго определенных условиях температура перехода и може воспроизводиться — в иных условиях она имеет все основания оказаться совершенно иной и при том размытой в довольно широкий интервал В результате реальная твердая или даже жидкая фаза может представлят по причинам кинетического характера набор структур, изменяющихся быстро или медленно (в зависимости от давления, от наличия примесе и др.) в сторону, отвечающую уменьшению свободной энергии системы Некоторые факторы, влияющие на эти процессы, должны быть здес названы.

В работе [2] мы подчеркивали, что громадные потенциальные барьер препятствуют миграции атомов в кристаллах и способствуют сохранени термодинамически неустойчивых структурных модификаций.

По этой причине даже наличие зародышей (блоков) стабильной форм и, значит, наличие в системе силового поля стабильной кристаллическо решетки не в состоянии бывает обеспечить быстрый переход при данно температуре метастабильной формы в стабильную. Естественно, что ис правление дефектов за счет миграции атомов легче всего может дости гаться в фольмеровском двумерном поверхностном слое, где высота по тенциального барьера минимальна. Известно, что и в случае стеко рекристаллизация (соответственно расстекловывание) часто оказываетс облегченной не только на границе зародышей (включений), т. е. ново термодинамически более устойчивой фазы, но и на границе пузыр (каверны), в оболочках пустот капилляров, трещин.

Поэтому для процессов глубокой рекристаллизации с образование стабильных структурных форм весьма важна степень чистоты повер ностных слоев. Наличие в последних загрязнений может затрудни миграционные прцессы *; в других случаях, например при наличи гидратов (сольватов) **, снижение энергии отрыва облегчает протекан последнего [2].

Многочисленные экспериментальные данные разных авторов указ вают на то, что присутствие растворителя часто способствует перехо метастабильных форм в более стабильные.

Как было высказано Когеном [4], совместное выделение α- и β-фо солей, например CdJ_2, из их растворов может быть вызвано тем, что перв начально выделяющиеся зародыши α-формы оказываются неактивным вследствие осаждения на их поверхности адсорбируемых примесей (в сл чае CdJ_2 следов гидроокиси кадмия).

При дальнейшем выпаривании раствора CdJ_2 достигается произведен растворимости и становится возможным образование зародышей β-форм После этого имеет место возникновение обеих форм. Из рассмотрен описанного выше механизма вытекает, что при отсутствии загрязнен образование метастабильной формы должно затрудняться. В современн

---

* Например, оксидные пленки на металлах.

** Например, в случае солевых решеток.

тературе особенно часто подчеркивается стабилизирующее влияние имесей на метастабильные модификации. Так, например, следам $SbCl_3$ иписывается стабилизация метастабильной взрывчатой сурьмы.

Примеси могут замедлять переход метастабильной формы в стабильню (если энергия отрыва атомов или молекул, образующих решетку, присутствии примеси увеличивается), могут и ускорять этот переход ли энергия отрыва атомов или молекул в присутствии примесей уменьется). В качестве примера второго случая можно привести влияние оуглерода на переход $S_{монокл} \rightleftarrows S_{ромб}$.

Из изложенного видно, что вопрос о влиянии примесей на образование дификаций веществ — это кардинальный вопрос учения о структуре ердых тел.

Однако роль примесей вовсе не сводится лишь к ускорению или замедлению процесса перехода метастабильной формы в стабильную. Такое ложение должно иметь место главным образом при неравномерном спределении примесей, скажем, на поверхности сетки кристалла. и равномерном же распределении примесей, с образованием микрофектов первого рода *, меняются распределение электронной плотности оль различных направлений поля кристаллической решетки и энергия следней и создаются условия, при которых стабильной может оказаться тастабильная форма. С этой точки зрения особенно интересны случаи, гда, например, константа Маделунга для двух возможных структур солей энь близка и изменение свободной энергии перехода в данных услови ничтожно. Именно в этих случаях легко может оказаться, что в присствии примесей меняется знак ΔF для $[A]_\alpha \rightleftarrows [A]_\beta$. С этой целью автом был проделан анализ многочисленных данных о химическом составе элерита и вюрцита, приведенных в минералогической литературе.

Бросается в глаза устойчивость структуры вюрцита и меньшая устойзость сфалерита в отношении наличия CdS. Напротив, сфалерит, примая лишь небольшие концентрации CdS, может иметь значительное держание железа. Таким образом, следует ожидать влияния примесей к на кинетику образования новых структур, так и на тип последних, е. вопрос о влиянии примесей также и на структуру возникающих фаз эдставляет проблему первостепенной важности.

Конечно, такие системы, как металл плюс активный по отношению нему газ (например, $[Fe] + O_2$) или соль плюс пар растворителя (наимер $[NaCl] + H_2O$), должны быть особенно яркими примерами соответствующего влияния. Однако автору казалось, что такое влияние может ть обнаружено даже в системах, в которых присутствующий газ не считется особо активным по отношению к фазе, являющейся объектом глукой рекристаллизации, например $|Cr_2O_3| + SO_2$ или даже $|Cr_2O_3| + N_2$.

Естественно, что такого рода исследования должны производиться тем сравнения с системами, где исходная скелетная структура подвертся рекристаллизации в высоком вакууме (HV) с непрерывной откой выделяющихся газов.

Исходя из изложенного, автор поставил в 1934 г. исследования просов глубокой рекристаллизации Cr_2O_3 в зависимости от состава соисутствующей газовой фазы.

Полученные результаты приводятся в следующей статье. Здесь мы тели бы остановиться на некоторых наблюдениях, имеющих принциальный характер:

а Эффект влияния газовой фазы на кинетику рекристаллизации скавается чрезвычайно сильно, смещая температуру перехода в интервале)—630° С при среднем, хорошо воспроизводившемся переходе в HV и температуре 570—590° С. Подчеркиваем, что эта температура не явется T_n, т е. для нее $\Delta F \neq 0$.

---

* Микродефекты внутри элементарной ячейки (*термин наш*).

b) Влияние примесей оказалось, как и следовало ожидать, двояки SO_2 тормозил переход, HCl и O_2 сильно ускоряли. Интересно, что дах в N_2 наблюдалось заметное понижение температуры перехода по сравн нию с HV (до 500—530° C).

Можно было бы высказать предположение, что даже ничтожные след более активных газов, например кислорода, могли оказаться достаточн ми для ускорения реакции перехода в присутствии азота. Однако на кажется, что для объяснения влияния N_2 привлечение версии о примеся к N_2 не является единственно возможным (см. ниже).

c) Влияние газов сказывалось и на высоте температурного скачк в момент перехода, причем сильно снижающие температуру перехо газы, особенно O_2, одновременно сильно снижали и температурный скачо процесса перехода.

По поводу специфического влияния газов на ход процесса саморазо грева окиси хрома можно высказать следующие предположения: в началь ной стадии имеет значение характер взаимодействия газов с поверхность скелетной структуры. В отсутствии газа (HV) процесс исчезновения ске летной структуры сначала идет довольно медленно. Повидимому, необ ходима предварительная потеря воды (эндотермическая реакция) и по степенность этого процесса задерживает начало саморазогрева. Хот температурный скачок, регистрируемый термопарой, опущенной в пре парат Cr_2O_3, не превышает 80—100° C (при малых навесках вещества весьма вероятно, что на кратчайший период времени в отдельных точка возникают локальные состояния, которые условно могли бы сравниватьс с флюктуациями, отвечающими гораздо более высоким температурам В результате резко усилившийся за счет излучения, пропорционально T тепловой поток способствует началу реакции в других слоях порошк и быстрому самораскаливанию всей массы. При введении газов, адсорби рующихся на порошке, например SO_2, обнаруживается понятное тормо жение реакции. Это тормозящее влияние SO_2, наблюдаемое не тольк в чистом SO_2, но и при добавлении следов его к азоту, должно быть сопо ставлено с установленным Л. Велером фактом, что если восстановлени CrO_3 до Cr_2O_3 велось в растворах с помощью SO_2, то полученный продук не показывает явления саморазогрева. Однако в нашем случае эффек гораздо более тонок, поскольку SO_2 вводится на поверхность препарат Cr_2O_3, предварительно подвергнутого трехчасовой глубокой рекристалли зации в высоком вакууме, т. е. с откачкой летучих при температуре 250°C

Напротив, введение кислорода или HCl, повидимому, влечет за собо химическое взаимодействие на поверхности структуры при гораздо боле низких температурах и с некоторым выделением тепла. Естественно что возникающий в результате при гораздо более низкой температур переход протекает медленнее и регистрируемые скачки температур боле низки (особенно для кислорода).

В случае инертных газов типа азота влияние на $T_п$ (в сторону сниже ния) может быть объяснено прежде всего тем, что газ способствует пере носу тепла не только за счет излучения, но и за счет конвекции и тепло проводности, что для температур 400—600° C имеет еще существенно значение.

Так как в большинстве исследований процесса рекристаллизации до ступ лабораторного воздуха к препаратам не устранялся, то результат этих исследований могут содержать ошибки, связанные с влиянием га зовой фазы на процесс и структуру образующихся твердых фаз.

Большой интерес представляют данные, относящиеся к потере пре паратом Cr_2O_3 воды. Существенно, что если потеря летучих (H_2O) до пе рехода в плотное состояние, т. е. при н и з к и х температурах, происхо дила весьма легко, то повышение температуры, вызывая глубокую рекри сталлизацию, идущую во всей массе вещества, ведет в закрыванию пор и своеобразному «замуровыванию» влаги, т. е. посторонних атомов

олекул в решетке, удаляемых лишь после очень долгого прокаливания 2 часов) при температуре 1200° С, причем удельный вес препарата медино приближается к определенному рентгенографически — 5,23.

Эти данные подтверждают тот вывод, что в гетерогенных процессах, язанных с глубокой рекристаллизацией, общепринятая теория химиской кинетики, в частности, в вопросах температурной зависимости орости реакции, не применима.

Повышение температуры, вызывая замуровывание посторонних атомов решетке в результате закрытия пор и т. д., не только не ускоряет, в ряде случаев затормаживает протекание реакции термической диссоации, обменного разложения и др., несмотря на наличие благоприятных рмодинамических условий. Поэтому многие из таких процессов цесообразно вести не при высоких температурах, а при низких (см. особенно]).

Исходные предпосылки автора и сделанные им общие выводы были дтверждены в ряде работ нашей лаборатории, причем доказана зможность получения различных твердых и тугоплавких соединений и гораздо более низких температурах, чем это было описано в литераре.

Выводы

1. Рассмотрен вопрос о влиянии газовой фазы на структурные превраэния в твердых фазах. Отмечена неправильная интерпретация даже в ндаментальных трудах результатов работ по установлению точки пехода явно метастабильных форм в более стабильные и роль газов в таго рода переходах.

2. Подчеркнуто влияние равномерно распределенных примесей на поле исталлической решетки и возможность обращения знака изменения ободной энергии в реакции $[A]_\alpha \rightleftarrows [A]_\beta$ в присутствии примесей, а также зможность влияния примесей на возникновение новых модификаций.

3. Отмечено, что в гетерогенных процессах, связанных с глубокой кристаллизацией, общепринятая теория химической кинетики непринима, и, в частности, повышение температуры в ряде случаев должно медлять протекание реакций термической диссоциации, обменного зложения и др.

Физико-химический институт им. Карпова
Лаборатория комплексных и твердых соединений
Москва

Поступила
17.XII.1945

ЛИТЕРАТУРА

Левинсон-Лессинг, Петрография, 5 изд., стр. 178, М., 1940.
Б. Ф. Ормонт, Кристалл и его константы, Усп. физ. наук 16, 1001, 1936.
Strukturbericht, Bd. III, 215—217, 1937.
Cohen, Z. phys. Chem. 94, 450, 465, 482, 1920.
М. А. Хачванкян и Б. Ф. Ормонт, Журн. физ. хим. (печат.).
В. А. Эпельбаум и Б. Ф. Ормонт, Acta physicochimica URSS (печат.).
ЖФХ, XXI, 3, 1947.

Примечание при корректуре.

Недавно мы нашли в литературе экспериментальные данные, ярко иллюстриющие влияние газовой фазы на возникновение стабильных форм (см. выше стр. 570 Б. Ф. Ормонт [1], 1936).

Вопрос о характере гексагональной модификации никеля (αNi тип A3) долгое емя был объектом дискуссии (1927—1939) [2]. Как известно, «компактный» Ni и температурах от 0 до 1200 C существует в виде βNi (кубическая, гранецентриванная типа A1), не переходящего в αNi. Распыление металла по Бредигу [3] ялось основным способом получения «низкотемпературного» αNi.

В SBVII помещен, как известно [4], реферат работы [5] Леклерк и Мишел (1939), в котором говорится, что в результате хранения компактного βNi в атм сфере CO_2 при 170° С он перешел в αNi. Механизм такого процесса нам показало не совсем очевидным, поскольку в других инертных газах кинетика переход βNi→αNi при всех температурах оказывалась ничтожной. Разыскав оригинал стать мы убедились, что речь идет в действительности о CO, причем сами авторы ро CO не интерпретируют, вероятно рассматривая его просто как инертный газ. Р дакция SBVII, несомненно, рассуждая так же, превратила CO в CO_2.

Нам кажется возможной следующая интерпретация механизма процесса.

В присутствии CO никель образует карбонил, но при температуре 170°С упр гость разложения Ni $(CO)_4$ как раз приближается к одной атмосфере, причем па циальное давление $Ni(CO)_4$ практически еще отлично от нуля (Б. Ормонт [6], 1946 В этих условиях кинетика достаточна, а термодинамические условия благоприятс вуют протеканию слева направо реакции

$$[Ni]_\beta + 4CO \rightleftarrows Ni(CO)_4 \rightleftarrows [Ni]_\alpha + 4CO, \text{ т. е. } [Ni]_\beta \rightarrow [Ni]_\alpha$$

(аналогично переходу неустойчивых модификаций в устойчивые в присутствии ра творителя, см. выше).

Нагреванием же αNi до 300° осуществляется обратный переход в βNi, уже б особого труда вследствие лучшей кинетики при 300° С (точка перехода αNi⇄βI —около 250°С). Рассмотренное выше представляет интерес и с точки зрения теор катализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ормонт У. Ф. Н. XVI, 1034 и след. (1936).
2. Strukturbericht, Bd. 1, § 68, 763, 764, II, 193, 194, 197, III, 223, 224.
3. Bredig u. a. Z. phys. Chem. 126, 41 (1927); 172 (1931).
4. Strukturbericht, VII, 48.
5. Leclerc et Michel, C. R., 208, 1583 (1939).
6. B. Ormont, Acta physicoch., XXI, 413 (1946).

К ТЕОРИИ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

II. О ВЛИЯНИИ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКИСИ ХРОМА

*М. А. Хачванкян и Б. Ормонт**

В связи с исследованием влияния газовой фазы на процессы превра-щения в твердых фазах ** нами был изучен (в 1934—1936 гг.) ход реакций $r(OH)_3 \to |Cr_2O_3| \to [Cr_2O_3]$ *** в присутствии газовой фазы различного остава и в высоком вакууме.

Как было установлено в этом исследовании, в зависимости от состава азовой фазы процесс перехода аморфной окиси хрома в кристаллическую роисходит в основном при температурах, которые отличались друг от руга (для одного и того же исходного препарата окиси хрома) в пре-ельных случаях на 250°C (380—630°C).

Ниже излагаются результаты этой работы.

Некоторые литературные данные о процессе $|Cr_2O_3| \to [Cr_2O_3]$ приво-ятся в работах [1—9].

Экспериментальная часть

Гидрат окиси хрома получался из нитрата двукратным осаждением раствором ммиака, осадок тщательно промывался горячей водой, к которой добавлялось неболь-ое количество аммиака. Хорошо промытый осадок подвергался электродиализу, ушился 2 дня при 80° С и затем обезвоживался в высоком вакууме. Анализ получен-эго обезвоженного препарата (после почти полной потери влаги) показал 99,9% r_2O_3. Ту же цифру сообщил нам Институт чистых реактивов (анализ № 162 от 7.V. 936), куда был послан контрольный образец.

Исследование процесса саморазогрева

Исследование велось в кварцевом приборе (рис. 1).

Кварцевая колба *A*, снабженная пришлифованной пробкой *B*, через которую роходит PtPt-Rh термопара № 1, была помещена в электрическую печь сопротивле-ия *C* и соединена посредством шлифа с установкой высокого вакуума *HV*. С помощью етырехходового крана и отростков *D*, *E* и *F* система соединялась с приборами для полу-ения различных газов, влияние которых на эффект самораскаливания было предметом следования.

Температура печи измерялась Pt Pt-Rh термопарой № 2, горячий спай которой омещался на уровне горячего спая термопары №1, погруженной в окись хрома. Навеска сследуемого препарата окиси хрома, обезгаженного предварительно при 250 С весом ~ 1 г), сначала подвергалась повторному обезгаживанию при комнатной эмпературе в высоком вакууме, после чего прибор, при постоянном откачивании, одвергался нагреванию со скоростью 3—4° в минуту, с одновременным контролем беих термопар. Обе полученные кривые $T = f(\tau)$, где T — температура и τ — время, дут параллельно друг другу, причем кривая температуры печи выше кривой темпера-уры окиси хрома на 5-25° С.

В момент превращения окиси хрома и после него, вследствие выделения больших оличеств тепла, нижняя кривая пересекает верхнюю в двух точках, образуя крутой четко выраженный максимум высотой до 100 и выше. Характер максимума показан а графике рис. 2.

---

* При Участии А. М. Якубович.

** Рентгенограммы наших препаратов окиси хрома были в течение 1934—1936 гг. няты по нашей просьбе В. И. Касаточкиным, за что приносим ему нашу искрен-нюю благодарность.

*** [ ] кристаллическое, | | аморфное состояние.

Температура превращения окиси хрома в высоком вакууме для наших образцо окиси хрома колебалась в пределах 570—590° С, чаще около 590 С.

Для исследования влияния газовой фазы нами применялись следующие газы и и смеси: кислород, воздух, азот, хлористый водород, сернистый газ и др. Чистый азо мы получали из $NaNO_2$ и NH_4Cl. Для удаления окислов азота, NH_3, и следов кислоро да газ пропускался через ряд промыва лок с водой и серной кислотой и чере нагретую до 450° С электролитическу медь.

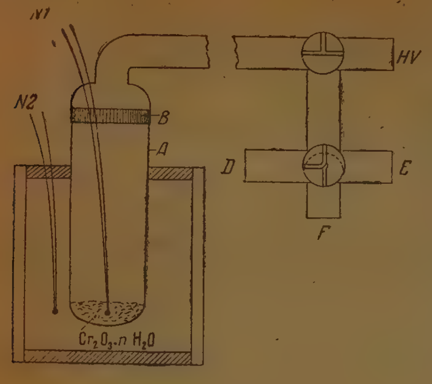


Рис. 1

Хлористый водород получался и химически чистых HCl и H_2SO_4, а SO_2— из химически чистых Na_2SO_3 и H_2SO Для удаления следов влаги N_2 и HCl про пускались через стеклянные змеевики охлаждаемые смесью твердой CO_2 и аце тона.

После откачивания препарата в вы соком вакууме в течение 3 часов при $T' =$ $=300$°С в прибор вводился соответствую щий газ и начиналось нагревание с ука занной выше скоростью 3—4° в минуту Саморазогрев обусловливал ход кривы $T' = f(\tau)$ такого же характера, что и высоком вакууме (нижняя образует ре ко выраженный пик), однако темпера туры начала саморазогрева для различ ных газов заметно отличались и друг о друга и от температуры превращения вакууме. При этом пики на кривых, относящихся к разным газам, отличались и п высоте.

Результаты сведены в табл. 1.

Как мы видим, SO_2 при $p = 1$ атм сильно тормозил превращени окиси хрома, отодвигая $T_п$ до 610—630° С. В атмосфере азота наблюдалось напротив, некоторое понижение $T_п$ до 500—530° С и, наконец, наинизши

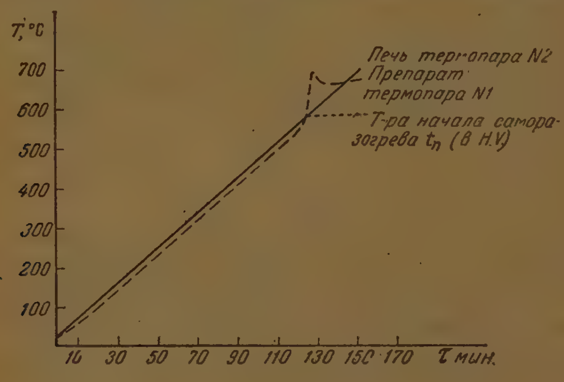


Рис. 2

температуры превращения наблюдались в кислороде: 380—415° С, причем кривая $T = f(\tau)$ и по небольшой высоте своего пика резко отличается от кривой превращения в вакууме.

Интересно, что присутствие следов SO_2 в HCl вело к значительному повышению $T_п$ по сравнению с наблюдаемым в HCl. Следов же SO_2 в азоте было достаточно для того, чтобы повысить $T_п$ до наблюдавшейся в чистом SO_2.

Содержание влаги в препаратах окиси хрома было объектом специальных опреде лений. Определение влаги, отдаваемой окисью хрома в момент превращения, до и после него, производилось: a) методом элементарного органического анализа, b) поглощением водяных паров прокаленной окисью кальция.

Таблица 1

№ образца	SO_2	N_2+ + сл. SO_2	В вакууме	HCl+ + сл. SO_2	N_2	HCl	$4/5N_2$+ + $1/5\ O_2$	O_2
I	—		800 (690)			530 (580)		
			580 (665)			—		
II	622 (665)		590 (730)		—	—		
			590 (682)		—	530 (670)		
			575 (730)		550 (630)	525 (690)		
			580 (665)		—	—		
			578 (690)		—			
						500 (550)		
III	—		590 (665)	—	—	500 (560)		
	612 (668)		585 (655)	580 (640)	557 (660)	500 (610)		
	632 (825)		590 (755)	—	550 (590)	520 (670)		
						525 (690)		
IV	630 (680)	—	590 (680)		—	—	—	—
	635 (700)	625 (714)	570 (645)*		556 (620)	528 (635)	412 (435)	—
	628 (740)	—	550 (680)**		560 (730)	560 (610)	440	395 (480)
	630 (825)	—	5-0 (790)		550 (575)	—	412 (430)	—
			595 (790)		—	—	—	—
			550° ***		—	—	—	—
V	625 (720)	580 (695)	570 (655)			530 (600)		378 (404)
		585 (610)	—			528 (635)		417 (424)

* Первая цифра — начало саморазогрева, цифра в скобках — конец. Образец IV ле двукратного нагревания и охлаждения показал температуру превращения 570° С.

** Образец IV после трехкратного нагревания и охлаждения понизил температуру превращения до 550° С.

*** Образец IV через 28 дней.

В последнем случае окись кальция помещалась в кварцевый стаканчик, прокаливалась до постоянного веса, и затем стаканчик устанавливался в прибор (рис. 1) рядом очной навеской окиси хрома. При постоянном откачивании и нагревании температура доводилась, например, до 580° С, т. е. на 10° С ниже температуры превращения иси хрома в высоком вакууме. Затем откачивание прекращалось, а температура нималась далее. После саморазогрева печь выключалась и прибор охлаждался. рез 2 дня определялся привес окиси кальция. Кроме этих методов, в отдельных чаях производились контрольные прокаливания навески в тигле и в воздухе. При м было установлено, что наибольшее количество влаги (до 30% от веса препарата) следний отдает значительно ниже температуры превращения (главным образом, 400° С). в момент же саморазогрева отдает 1—2% воды. При прокаливании препа а до 1200° С он отдает еще до 2% воды (от веса препарата).

Структура препаратов окиси хрома

Захариассен [10], изучая дебаеграммы препаратов, полученных прокаливанием зеленого гидрата окиси хрома при различных температурах, пел, что они имеют структуру корунда (ромбоэдрическую $a = 5{,}3_5$ Å, $= 55°0'$ пр. гр. D_{3d}^6.

Снятые рентгенограммы наших препаратов до и после саморазогрева, ественно, сильно отличаются между собой: полное отсутствие интерференционных линий — в первом случае и четкая рентгенограмма, соответствующая решетке Cr_2O_3 типа корунда,— во втором.

Результат определения структуры наших препаратов таков:

$$a = 5{,}3_{75}\text{Å}, \alpha = 54°36',$$

ичем колебания во второй цифре после запятой мы считаем возможными вследствие неточности промера, но вследствие физической неоднород-

ности препарата в смысле распределения дефектов 1-го и 2-го ро[11, 12].

Удельный вес препаратов окиси хрома

Вычисляя из приведенных данных теоретическое значение удельно веса, получаем $\sigma = 5{,}223 \sim 5{,}22$.

Для характеристики количества микродефектов в различных преп ратах путем сопоставления $\sigma_{теор}$ и $\sigma_{эксп}$ нами были определены удельн веса при помощи пикнометра.

В связи с тем, что обычная пикнометрическая методика определения удельн весов порошков часто бывает источником погрешностей, особенно вследствие неполн удаления воздуха из пор кристаллов, нашу методику работы мы опишем более подр но.

Мы применяли пикнометры обычного типа с широким горлом (d = 10 мм), с хоро пришлифованной пробкой (длина шлифа 30 мм), с капилляром, диаметр которо d = 1,5 мм. Объем пикнометров был равен 10—12 мл. В качестве жидкости применял этиловый спирт.

Во избежание застревания газа в порах порошка пикнометр наполнялся спирт в высоком вакууме в специально собранной установке (рис. 3).

Колба A (d = 4 см, h = 6 см), где помещается пикнометр, соединена с трубкой посредством шлифа S. Трубка B (d = 2,5—3 см), заостренная на одном конце, входящ в колбу A, снабжена стеклянным фильтром D и переходит на противоположном кон в трубку M (d =1—2 см, l = 20—21 с на которую насаживается обмотка элект магнита EM. К трубке B, немного вы стеклянного фильтра, припаяна под не торым углом трубка C (d = 2 см, l = 15 16 см) для ампулки со спиртом. Трубк снабжена пришлифованной пробкой P краном для медленного пуска воздуха в стему. Разбивание ампулки G производит посредством включения и выключен электромагнита, поднимающего якорь (железный стержень, впаянный в стекл ную разбивалку) на достаточную высоту

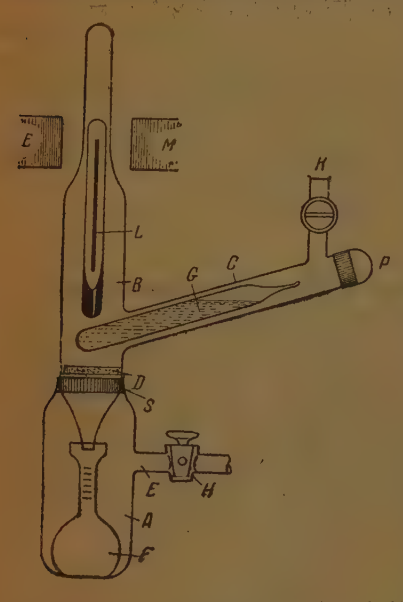


Рис. 3

Припаянный в трубке B стеклянн фильтр D задерживает осколки разбит ампулки и предохраняет вещество в пик метре от загрязнения. Обезгаживание п изводилось ртутными насосами Лангмю Прибор соединен с установкой высок вакуума трубкой E, снабженной краном

Пикнометр с точной навеской ок хрома помещался в колбе A, и начинало обезгаживание при комнатной температу Когда, при постоянном откачивании, системе устанавливалось давление в 10^{-5} Hg, начиналось постепенное нагреван колбы A электрической печью сопротив ния до 110—120° С. Откачивание нагревании длилось 6—8 часов. Затем п бор при постоянном откачивании охла дался до комнатной или более низкой т пературы и закрывался кран H. (При достаточном охлаждении возможно вскипание спирта и разбрасывание навеск Спирт, медленно протекая через стеклянный фильтр и заострение трубки B, нап нял пикнометр. Затем очень медленным и осторожным открыванием крана K вп кали в систему воздух, удаляли печь, снимали колбу A, вынимали пикноме закрывали его пробкой и переносили в двойной термостат.

Для наполнения пикнометров мы применяли этиловый спирт, хорошо смачива щий порошок окоси хрома.

Употребляемый для наполнения пикнометров этиловый спирт предварительно об воживался над безводным медным купоросом, затем, после 6-часового кипячения водяной бане с обратным холодильником со щелочью или негашеной известью, пере нялся над металлическим кальцием.

Ампулки наши были наполнены тщательно обезгаженным спиртом.

Наполненные спиртом пикнометры ставились в двойной термостат с постоянн температурой в 20° С (±0,02). Температура измерялась проверенным термометро

ытыми делениями. Спирт в пикнометре доводился до метки в термостате, после чего икнометр сейчас же переносился на весы, где взвешивание производилось по методу орда. Каждое определение повторялось два раза. После взвешивания спирт из пикнометра удалялся медленным выпариванием, и вновь определялся вес окиси хрома, для роверки.

Как известно из литературных данных, удельный вес Cr_2O_3 весьма значительно астет с температурой нагревания.

Полученные нами значения удельных весов и содержание воды в деідратированном препарате после двухчасового прокаливания при укаанных температурах приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Темп-ра прогрева, °C	Уд. вес	Содержание влаги, %	Примечание
250	2,69	34,85	Продолжительность прокаливания при каждой температуре — 2 часа. После прокаливания определялись уд. вес и содержание влаги в % от первоначального веса всей навески
600	4,88	1,07	
800	4,93	0,36	
1000	5,10	0,22	
1050	5,11	следы	
1200	5,21	следы	Продолжительность прокаливания — 12 час.

В специальных опытах выяснилось количество влаги, отдаваемое кисью хрома в точке перехода. Как было указано, основная масса воды даляется значительно ниже точки перехода, например при 400° С, при пределении в высоком вакууме, тогда как в процессе перехода около 00° С теряется 1—1,5% влаги. Так, в одном из подобных опытов полуены следующие характерные данные:

При нагреве	Отдано влаги
от комнатной до 588°	24,04%
от 588 до 595°	1,04%
от 595 (начало) до 680° (конец перехода)	0,98%

Очень важно, что удаление следов влаги и особенно достижение удельного веса, близкого к теоретическому, происходит с большим трудом. Іишь после 2-часового прокаливания при 1000° С был получен препарат удельным весом 5,10, содержащий все же 0,22% влаги, а для полуения препарата с удельным весом 5,21 потребовалось 12-часовое прокаивание при 1200° С. Более или менее полное устранение дефектов кристалла окиси хрома достигается, таким образом, при абсолютной темпеатуре $T_I \simeq 1600°$ К, тогда как абсолютная температура плавления окиси рома $T_{пл} = 2263°$ К. Отсюда $I_T = \frac{T_{пл}}{T_I} = 1,41$.

Выводы

1. Реакция образования гидрата окиси хрома путем осаждения аммиком из раствора $Cr(NO_3)_3$ в воде принадлежит (см. [1; 11]) к типу G III 1. В этих процессах образуется препарат с большим количеством микроефектов. Процесс глубокой рекристаллизации с потерей влаги принадежит к типу G IV 1 и, как правило, может протекать при весьма низких емпературах. Практически, окись хрома образуется уже при 200—250° С ≃ 500° К. Между 500 и 700° К происходит отдача основной массы воды таким образом при абсолютной температуре 20—30% от $T_{пл}$ происходит бразование почти всего вещества Cr_2O_3, собранного, как это следует з дебаеграмм, в кристаллы размером 10^{-6} см и притом, судя по удельным есам и методу получения, с большим количеством микродефектов, де-

лающих «размеры» кристаллов весьма условными. Дальнейший прогрев до 850—900° K, т. е. 40% от $T_{пл}$, ведет к спонтанному переходу в более плотное состояние с увеличением удельного веса от $\sigma_{пикн} = 3,5—4,0$ до $\sigma = 4,8—4,9$.

2. Исследован процесс перехода $|Cr_2O_3| \rightarrow [Cr_2O_3]$ в высоком вакууме и в разных газах. Показано, что состав газовой фазы может весьма значительно смещать начало температуры саморазогрева (активного перехода) в пределах 380—630°C.

3. Показано, что в условиях эксперимента потеря влаги происходит в основном до точки перехода. Во время же саморазогрева и перестройки структуры препарат теряет всего 1—1,5% влаги.

Таким образом, наблюденный Микстером [8] факт, что саморазогрев может не иметь места, если препарат предварительно длительно выдерживался при температуре, не достаточной для наступления саморазогрева (например, 400° C), повидимому, зависит не столько от наличия влаги, как предполагал Микстер, сколько от того, что, как мы указывали уже, при 250—300° C становится возможной глубокая рекристаллизация окиси хрома и после 72-часового проведения этой реакции наиболее активные центры как раз прореагируют, а оставшиеся будут лишь медленно участвовать в этом же процессе.

Последние следы влаги удаляются из препарата Cr_2O_3 лишь после многочасового прокаливания при температурах около 1200° C, причем удельный вес препарата (5,22) приближается к определенному рентгенографически (5,23).

Физико-химический институт
им. Карпова
Москва

Поступила
17.XII.1945

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Ормонт, Усп. физ. наук 16, 1001, 1936.
2. См. [7] и приведенную там литературу.
3. LeChatelier, Bull. Soc. Ch. Fr. 47, 303, 1887.
4. Endell a. Ricke, Zbl. f. Miner., 246, 1914.
5. Chaudron et Forestier, C. R. 179, 763, 1924.
6. L. Blanc, Bull. Soc. Ch. Fr. (4) 39, 718; Zbl. 11, 551, 1926.
7. L. Wöhler, Koll. Z., 38, 97, 1926 (см. особенно стр. 103 и 110).
8. Mixter, Z. anorg. Ch. 92, 363, 1915.
9. L. Wöhler u. M. Rabinowitsch, Koll. Z. 38, 97, 111, 1926.
10. Zachariasen, SB., Bd. II, S. 310.
11. Б. Ормонт, Журн. физ. хим. (печат.).
12. Б. Ормонт, Журн. физ. хим. (печат.).

ЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА СВИНЦОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ И ТАЦИОНАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РАСТВОРЕНИЯ СВИНЦА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Я. Колотыркин и Н. Бунэ

Изучению перенапряжения водорода на свинцовых электродах в по- тедние годы уделялось значительное внимание. Работами З. Иофа и . Кабанова [1, 2] было установлено, что на очень чистом свинце пере- апряжение имеет более высокое значение, чем на других металлах, частности, на ртути. Величина перенапряжения существенно зависит т чистоты свинца, из которого готовятся электроды. Наличие в свинце эсторонних примесей заметно снижает величину перенапряжения. Те же вторы, работая с гладкими свинцовыми электродами, установили, что еренапряжение в значительном интервале плотностей тока (от 10^{-2} э $5 \cdot 10^{-7}$ А/см²) подчиняется зависимости, установленной Тафелем. аклон полученных при этом прямых $\eta - \lg i$ равен 0,120. Минимальное ачение перенапряжения, до которого им удалось довести свои измерения, авнялось $\sim 0,75$ V. Ниже этого значения измерения на гладком свин- овом электроде не были проведены.

Колотыркин и Фрумкин [3], работая с губчатым свинцовым электро- эм, произвели измерения для более низких плотностей тока (от 10^{-6} э $7 \cdot 10^{-10}$ А/см² в пересчете на истинную поверхность). В этой работе эренапряжение было измерено в интервале от 0,8 до 0,36 V, т. е. до ста- ионарного потенциала свинца в серной кислоте. Соответствующая сила эка измерялась не обычным способом, а измерением объема выделявшего- я водорода. Установлено, что и в этом интервале плотностей тока и пере- апряжений соблюдается уравнение Тафеля.

Данные, полученные на гладком и губчатом свинцовых электродах, есколько отличаются друг от друга: кривая перенапряжения, получен- ая Кабановым и Иофа и экстраполированная на более низкие плотности эка, не совсем совпадала с кривой, полученной Колотыркиным и Фрум- иным; последняя на ~ 80 mV лежала ниже первой.

До последнего времени предполагалось, что это несовпадение кривых бязано только различию в чистоте свинца. Несовпадение интервалов лотностей тока, в которых производились измерения с губчатым и глад- им свинцовыми электродами, затрудняло сравнение полученных данных. елались попытки произвести измерения на одном из этих электродов о всем интервале плотностей поляризующего тока. Однако возможность змерения перенапряжения на губчатом свинцовом электроде при более ысоких плотностях тока ограничивалась трудностью пропускания токов ольшой силы и возможностью омических падений в порах губчатого лектрода при высоких плотностях тока. Попытки измерить перенапря- ение на гладком свинцовом электроде при плотностях тока $< 5 \cdot 10^{-7}$ акже неизменно кончались неудачей. Ниже этой плотности тока кривая мела ненормально крутой спад. Наличие последнего объясняли деполя- изующим действием следов кислорода в растворе электролита. Однако ринципиальная возможность таких измерений не ставилась под сом- ение.

С другой стороны, примененная в работе Колотыркина и Фрумкина етодика определения той части плотности тока, которая идет на непо-

средственное выделение водорода, измерением объема выделившегося газа показала значительное расхождение между кривой, снятой таким образом, и кривой, снятой по току. В то время как кривая, снятая методом этих авторов, имела прямолинейный ход почти до стационарного потенциала свинца в изучаемом растворе H_2SO_4, кривая, снятая по току, как и в случае гладкого свинца, быстро спадала в области малых плотностей тока. Варьируя количество кислорода в измерительной ячейке, авторы показали, что этот спад объясняется деполяризующим действием последнего. До настоящего времени природа этих спадов на гладком и губчатом электродах считалась идентичной.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Мы поставили перед собой экспериментальную задачу, максимально исключив действие деполяризатора, снять кривую перенапряжения на гладком свинцовом электроде во всем указанном выше интервале плотностей тока. Методика измерений потенциалов была такой же, как и в предыдущей работе [4, 5]: для каждой данной плотности тока регистрировался только устойчивый, стационарный потенциал. В этой части методика наших измерений отличалась от соответствующих измерений Кабанова и Иофа, работавших с гладким свинцом.

Считая, что единственным эффективным путем попадания кислорода (единственный возможный деполяризатор) в измерительную ячейку является присутствие его в водороде, который барботировался через

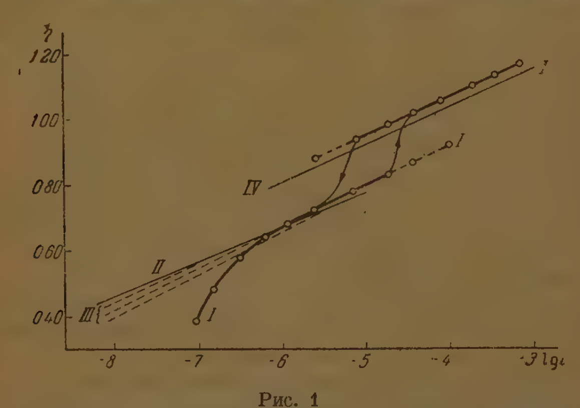


Рис. 1

I — кривая, полученная автором (стрелки показывают направление измерений); *II* — стационарная кривая перенапряжения, полученная на губчатом электроде и рассчитанная на истинную поверхность; *III* — кривые перенапряжения на том же губчатом электроде, полученные быстрыми измерениями; *IV* — перенапряжение на гладком свинцовом электроде по данным Кабанова и Иофа

раствор, мы, дополнительно к принятой ранее системе очистки, поставили еще одну печь по пути прохождения водорода, наполненную платиной и имеющую температуру ~ 400° C.

Полученные результаты приведены на рис. 1 (кривая *I*). Там же для сравнения приведены данные, полученные ранее для губчатого свинцового электрода (кривые *II* и *III*), а также данные для гладкого свинца, полученные Кабановым и Иофа (кривая *IV*). Необходимо, однако, иметь в виду, что приведенная здесь кривая *II* (перенапряжение на губчатом свинце) лежит несколько ниже кривой, полученной в таких же условиях Колотыркиным и Фрумкиным [3].

Как видно из приведенных данных, основная сущность полученных нами результатов сводится к тому, что в таком широком интервале плотностей поляризующего тока, в котором были проведены наши измерения

зисимость между перенапряжением и плотностью поляризующего тока азалась более сложной, чем ее представляли до сих пор. Эта зависимость может быть во всем интервале плотностей тока описана уравнением феля с одним значением коэффициентов. Имеются две различные части перенапряжений и плотностей тока, для каждой из которых раведлива зависимость, установленная Тафелем, однако с различным ачением коэффициентов. Для высоких поляризаций ($>10^{-5}$ А/см²) полняется уравнение

$$\eta=1{,}560+0{,}12\lg i, \qquad (1)$$

я низких поляризаций имеет место уравнение

$$\eta=1{,}400+0{,}12\lg i. \qquad (2)$$

Разница между верхней и нижней кривыми, отвечающими, соответзенно, приведенным уравнениям, составляет около 160 mV. Переход от рхней кривой к нижней происходит при плотности тока $\sim 4\cdot 10^{-6}$ см², что соответствует перенапряжению $\sim 0{,}9$ V; обратный переход оисходит при плотности тока $\sim 2\cdot 10^{-6}$ А/см² или $\sim 0{,}85$ V.

Как видно из чертежа, кривая перенапряжения, соответствующая соким поляризациям, лежит выше кривой, полученной Иофа и Кабавым, но имеет тот же ход и наклон, как и в работе указанных авторов. зница в величине перенапряжения + 30 mV должна быть, вероятно, несена за счет условий эксперимента (чистота свинца, очистка раствора пр.).

Из сравнения этих данных с результатами, полученными в свое время губчатых электродах и приведенными на чертеже в виде кривых *II* *III*, получаются интересные выводы. Из этого сравнения следует, что нные по перенапряжению, полученные на губчатом свинце, соответвуют нижней ветви нашей кривой, описываемой уравнением (1). Некорое расхождение в наклонах нижней ветви и кривой *II* может быть несено за счет недостаточной стационарности измерений на гладком ектроде. Имевшиеся до сих пор сравнения данных, полученных губчатом свинце, с данными Кабанова и Иофа для гладкого электрода оправданы, так как они относятся к различным областям плотностей ка. Из этого следует, что быстрое спадание перенапряжения, наблюемое на нижней ветви при очень малых плотностях тока, имеет, верото, ту же самую природу, что и на губчатом свинце, и, как показано одной из первых работ, объясняется деполяризующим действием кислода. Спад, который наблюдали в своих работах Иофа и Кабанов и оторый они относили за счет деполяризующего действия кислорода, имеет угую природу; он соответствует наблюденному нами переходу от одной тви кривой к другой.

Тот факт, что Кабанову и Иофа удалось проследить верхнюю кривую плоть до плотности тока $5\cdot 10^{-7}$ А/см², в то время как в наших исследоваях переход с верхней кривой на нижнюю осуществляется при токе 10^{-6} А/см², объясняется особенностью применявшейся ими методики.

Кинетика происходящих в системе изменений, обусловливающих реход от одной кривой на другую, довольно медленная. Согласно опым, требуется около 10 часов, чтобы этот переход совершился.

Нами показано, что при сравнительно больших скоростях измерения рхняя кривая может быть прослежена до плотностей тока, значительно еньших, а нижняя до плотностей тока, значительно бо́льших тех, при корых совершаются переходы при длительном выдерживании при каждом ачении плотности тока. Эти результаты показаны в виде пунктирных родолжений обеих кривых. Вероятно, в опытах Кабанова и Иофа быстрота змерений была достаточной, чтобы в некотором интервале плотностей ока не замечать этих изменений в системе.

Несомненно, наличие двух существенно различных областей пере-

напряжения, выраженных различными кривыми Тафеля,— это результа
наличия двух физически различных состояний поверхности электрод

Наличие двух областей перенапряжения и плотностей тока, для каждо из которых справедлива зависимость Тафеля, с отличными константам в соответствующем уравнении, наблюдалась и ранее. Впервые подобно явление было описано Боуденом [6]. Этот автор наблюдал на ртутно катоде в кислых растворах резкий изгиб $\eta - \lg i$-кривой при 0,7—0,8 перенапряжения. При перенапряжениях, лежащих ниже этого значени кривая имела наклон 0,12 и выше этого значения—0,24. Позднее Сэнд [пытался теоретически обосновать этот результат Боудена.

Левина и Заринский [8], детально исследовавшие перенапряжени водорода на ртути в кислых растворах, показали, что изменение в хо $\eta - \lg i$-кривой, наблюденное Боуденом, обязано присутствию в электр лите загрязнений, которые, адсорбируясь на поверхности электрод меняют ход кривой перенапряжения. При недостаточной очистке раствор или заведомом введении следов некоторых органических веществ э авторы воспроизвели данные Боудена, а также получили кривые, пох жие на полученные нами на свинце: как и в нашем случае, были наблюден две области, в которых перенапряжение различалось не величиной н клона (b), а абсолютным значением (a).

В дальнейшем это явление наблюдали Иофа и Кабанов с сотр. [при изучении перенапряжения на ртути в присутствии поверхностн активных электролитов. Эти авторы установили наличие значительно гистерезисной петли между прямым и обратным измерением при поте циале перехода между одной областью и другой. Ширина петли существе но зависела от скорости измерения. Было замечено, что изменение, пр исходящее в области гистерезисной петли, довольно медленное. Особен заметные эффекты наблюдались в растворе KJ и совершенно не обнар жены в растворе Na_2SO_4.

Авторы объяснили это явление адсорбцией анионов на электрод которая происходит в области гистерезисной петли при уменьшени катодной поляризации, и десорбцией их при измерении в обратном напра лении.

Полученные нами результаты не могут быть объяснены адсорбцие посторонних веществ на поверхности электрода: тщательность, с которо велись наши опыты, исключала попадание их в измерительную ячейк

Кроме того эффекты, вызываемые следами посторонних вещест на губчатом и гладком свинцовых электродах, из-за разницы в величин их поверхности должны существенно различаться. Совпадение нижне ветви нашей кривой с кривой перенапряжения на губчатом свинце искл чает наличие этой адсорбции.

Обнаруженные нами эффекты вряд ли могут быть также объяснен специфической адсорбцией иона SO_4'', принимая во внимание малу капиллярную активность этого аниона.

Наиболее рациональным объяснением физической сущности происх дящих на электроде изменений является, по нашему мнению, появлени на поверхности электрода адсорбированного кислорода в области поте циалов, где совершается переход от верхней кривой к нижней и удалени его при обратном переходе.

К такому допущению один из нас пришел ранее на основании набл дений над наклоном кривых $\eta - \lg i$, снятых в различных условия на губчатом свинцовом электроде. Однако в этом случае переход от боле высоких к менее высоким плотностям тока приводит в первый моме к снижению перенапряжения, которое лишь течением времени подн малось до стационарного значения. Иначе говоря, изменение перенапр жения происходило в направлении, противоположном тому, которое м наблюдали при более высоких плотностях тока в этой работе. Таким обр зом, если обе группы явлений определяются влиянием адсорбированно

лорода на перенапряжение в медленностью установления его стацио ›ной концентрации, зависящей от величин перенапряжения, то зави ›ость перенапряжения от количества кислорода на поверхности должна ›ть сложный характер; малые количества его должны снижать, а боль- › повышать перенапряжение.

О характере изменения адсорбированного кислородного слоя с потен ›лом нельзя сказать что-либо достаточно определенное на основании ›ющегося экспериментального материала. Заметим только, что измене- ›ия, которыми сопровождается переход от одной плотности тока к дру- вдоль нижней кривой, в отличие от изменений, обусловливающих ›еход между кривыми, не являются скачкообразными.

Особый интерес представляет поведение свинцового электрода в серной ›лоте вблизи стационарного потенциала. Этот вопрос уже разбирался ›тично в работе Фрумкина [10] и в цитированной работе Колотыркина ›румкина [3]. Мы поставили своей целью в более совершенных экспе- ›ентальных условиях еще раз проверить, в какой мере процессы, ›осящиеся непосредственно к свинцу (растворение и осаждение его ›ов), сказываются на кинетике выделения водорода. Улучшение нашей ›одики в сравнении с предыдущей работой сводилось к тому, что все ›ерения велись в атмосфере водорода. Таким образом, деполяризующее ›ствие кислорода было исключено. При этих условиях несовпадение ›ду кривыми, снятыми по току и по газу, могло вызываться лишь ›творением электрода или осаждением ионов свинца. Измерения велись губчатом электроде, выбранном из-за меньшей его чувствительности ›ействию деполяризаторов.

Полученные результаты отражены графически на рис. 2. Пунктиром ›значена величина стационарного потенциала. Катодные процессы ›бражены в виде кривых η — $\lg i$ выше этой линии, анодные — ниже.

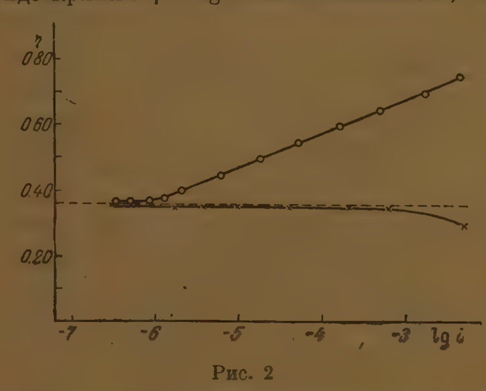


Рис. 2

›ные, полученные нами, показывают, что в катодной области зависи- ›ть Тафеля между потенциалом и током сохраняется вплоть до дости- ›ия стационарного потенциала. Кривые, снятые в прямом и обратном ›равлении, как и кривые, снятые по току и по газу, практически сов- ›ают между собой. После того как был достигнут стационарный ›нциал, дальнейшее изменение тока не вызывало сдвига потенциала.

В анодной части в значительном интервале плотностей тока потенциал ›ктически не зависит от поляризации. Как видно из чертежа, увели- ›е поляризующего тока приблизительно в 1000 раз не сдвигает потен- ›л от его стационарного значения. Сдвиг при плотностях тока $>2\cdot10^{-3}$ ›^{2} может иметь своей причиной омическое падение в порах свинцовой ›ки.

В общем случае, на неблагородном металле в кислоте, вблизи от ста- ›нарного потенциала и при условии, что последний лежит достаточно

отрицательнее обратимого водородного, возможны три электрохимических процесса: ионизация атомов металла (F_1), разряд ионов металла (F_2) и разряд ионов водорода (F_3). Ток, проходящий через систему, будет выражать суммарную скорость процесса

$$i = F_3 - (F_1 - F_2), \quad (3)$$

где ($F_1 - F_2$) — эффективная скорость растворения металла.

Из этих трех величин F_1 и F_3 зависят от потенциала, а F_2 зависит также и от концентрации ионов металла в растворе. Эффективная скорость растворения металла также будет функцией этих двух величин. Из уравнения (3) следует, что ход кривой $\eta - \lg i$ зависит от значения величины $F_1 - F_2$. Если скорость растворения металла сравнима со скоростью разряда ионов водорода, то кривая $\eta - \lg i$ теряет свою прямолинейность, асимптотически приближаясь к горизонтальной прямой, соответствующей стационарному потенциалу. Этого, однако, не будет происходить, пока скорость растворения мала по сравнению со скоростью разряда ионов водорода.

Для свинцового электрода известно, что истинные скорости ионизации его атомов (F_1) и осаждение ионов (F_2) велики по сравнению со скоростью разряда ионов водорода (F_3). Благодаря последнему обстоятельству у поверхности электрода всегда устанавливается равновесная концентрация ионов металла, соответствующая заданному потенциалу. В этих условиях эффективная скорость растворения или осаждения электродного металла определяется скоростью диффузии его ионов и, следовательно, градиентом их концентрации между поверхностью электрода и объемом электролита. Знак последней зависит от направления изменения поляризации электрода.

Особенность исследованной нами системы (свинцовый электрод в серной кислоте) состоит в том, что ее стационарный потенциал определяется появлением твердого осадка $PbSO_4$ на самой поверхности электрода. Из-за малой растворимости $PbSO_4$ количество его ионов в растворе при потенциалах, близких к стационарному, будет незначительным. При изменении поляризации во всем объеме быстро устанавливаются новые равновесные значения концентрации ионов, и ток диффузии, определяющий величину ($F_1 - F_2$), сходит к нулю или, во всяком случае, делается очень малым по сравнению с величиной F_3. Таким образом, ход кривой $\eta - \lg i$ практически почти вплоть до самого стационарного потенциала оказывается ненарушенным. Это в одинаковой степени относится как к прямому, так и к обратному ходу этой кривой.

Если разница концентраций между объемом и поверхностью будет значительна, как это может быть осуществлено на свинцовом электроде в кислоте, дающей хорошо растворимую свинцовую соль, то эффективные скорости растворения и осаждения электродного металла будут сравнимы с величиной пропускаемого тока. Прямой и обратный ход кривой $\eta - \lg i$ дадут гистерезисную петлю, исчезающую при опытах с ограниченным объемом электролита при настолько длительной поляризации, за данной плотностью тока, чтобы новая равновесная концентрация успевала установиться во всем объеме. Эти рассуждения остаются правильными до тех пор, пока в растворе нет твердого осадка $PbSO_4$. При наличии твердой фазы сернокислого свинца эффективные скорости растворения и осаждения свинца уже не будут ограничиваться общим запасом ионов свинца в растворе. Процесс растворения может итти неопределенно долго, а процесс осаждения — до исчезновения запаса $PbSO_4$. Максимальная скорость их определяется скоростью кристаллизации или растворения $PbSO_4$, так как самый процесс диффузии при малости расстояния между кристаллами $PbSO_4$ и поверхностью электрода должен быть достаточно быстрым.

Наши исследования показали, что до тех пор, пока на поверхности

ктрода имеется твердая фаза сернокислого свинца, применение даже чительных поляризующих токов не может очень заметно сдвинуть потциал в катодную или анодную сторону от его стационарной величины. обстоятельство указывает на то, что скорости кристаллизации и расрения $PbSO_4$ очень велики.

Однако, как видно из графика рис. 2, анодная кривая и катодная, ой ее части, где она делается параллельной оси абсцисс, не совпадают но со значением стационарного потенциала, асимптотически приблись к нему с уменьшением плотности поляризующего тока. Последнее тоятельство указывает на то, что эти скорости не бесконечно велики. той же причине значение стационарного потенциала растворения нца не соответствует точно обратимому потенциалу растворения свинца растворе, находящемуся в равновесии с твердым $PbSO_4$, а несколько инуто в анодную сторону, как это было разобрано Б. Кабаном [11].

В заключение авторы выражают благодарность акад. А. Н. Фрумкину ценные советы, способствовавшие успешному выполнению данной раы.

Выводы

1. Показано, что на свинцовом электроде в серной кислоте в широком ервале поляризаций имеются две различных области перенапряжений плотностей тока, для каждой из которых справедлива тафелевская исимость. Переход от одной области к другой совершается при нажении 0,85—0,90 V. Разница между ними составляет 0,160 V. Для яснения этого явления сделано допущение о наличии на поверхности нца при низших поляризациях адсорбированного слоя кислорода, орый удаляется при потенциале указанного перехода.

2. Благодаря незначительной концентрации ионов свинца в растворе ють до достижения стационарного потенциала, процессы растворения саждения свинца не сказываются на ходе кривой $\eta - \lg i$.

Физико-химический институт
им. Карпова
Москва

Поступила
23.V.1946

ЛИТЕРАТУРА

Б. Кабанов, С. Филиппов, Л. Ванюкова, З. Иофа и А. Прокофьева, Журн. физ. хим. 13, 341, 1939.
B. Kabanov u. S. Joffa, Acta physicochimica URSS 10, 617, 1939.
Я. Колотыркин и А. Фрумкин, Журн. физ. хим. 15, 346, 1941.
Я. Колотыркин и А. Фрумкин, Докл. АН СССР 33, 446, 1941; 33, 561, 1941.
Я. Колотыркин, Журн. физ. хим. 20, 667, 1946.
F. Bowden, Trans. Farad. Soc. 24, 473, 1928.
G. Sand, Trans. Farad. Soc. 26, 19, 1930.
Заринский и Левина, Журн. физ. хим. 10, 586, 1937.
З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. хим. 13, 1105, 1939.
А. Фрумкин, Труды II Всесоюзной конференции по коррозии металлов 1, стр. 5, АН СССР, 1937.
Б. Кабанов, Докл. АН СССР 31, 582, 1941.

К ТЕОРИИ ВОДОРОДНОГО ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

П. Д. Луковцев

В современных теориях перенапряжения принимается, что реакция ектролитического выделения и растворения водорода в своем течении ходит в основном два этапа. Первый этап — разряд брёнстедтовской слоты [1], второй этап — десорбция образовавшегося на первом этапе сорбированного водорода.

Адсорбированный на электроде водород может перейти в газовую зу двумя путями: или вследствие рекомбинации двух соседних адсорбованных атомов (каталитическая десорбция) или вследствие разряда слоты на адсорбированном атоме с образованием молекулы водорода ектрохимическая десорбция). В соответствии с этим были сформулизаны два пути протекания процесса электрохимического выделения дорода, которые можно изобразить следующими схемами:

$$\text{I.}\quad BH^{+}+\Theta\rightarrow H_{адс}+B;\quad 2H_{адс}\rightarrow H_{2\,газ},$$

$$\text{II.}\quad BH^{+}+\Theta\rightarrow H_{адс}+B;\quad H_{адс}+H^{+}B+\Theta\rightarrow H_{2\,газ}+B$$

Первый путь был назван каталитическим второй — электрохимическим.

Если не разбирать подробно механизм протекания отдельных реакций, ущих по этим путям, то можно следующим образом охарактеризовать ществующие теории перенапряжения. В этих теориях обычно принимется, что процесс протекает по какому-либо одному из путей I или II, во многих теориях считалось, что скорость одной из стадий на данном ти значительно меньше, чем скорость другой. Например, простейшие ории Тафеля [2], Гейровского [3], Боудена [4] и Фольмера [5] считали, что только одна, самая медленная стадия определяет скорость всего оцесса.

Однако ни одна из этих простейших теорий не могла объяснить всей вокупности экспериментальных данных по перенапряжению. Так, теория феля не может объяснить такого важного экспериментального факта, к зависимость перенапряжения от состава раствора.

Теория Фольмера, развитая в дальнейшем Фрумкиным [6], получила дтверждение для таких металлов, как ртуть [7] и свинец [8]. Но эта ория встречает затруднение в объяснении такого факта, как накопле е адсорбированного водорода на некоторых металлах (Fe, Ni, Pt Pd др.) при электролизе.

Объединение теорий Фольмера и Тафеля дало возможность Гаммету] объяснить поведение платинового электрода при потенциалах, мало личающихся от потенциала обратимого водородного электрода.

Фрумкин [10], приняв для металлов, хорошо адсорбирующих водород, ектрохимический путь, показал, что поверхностная концентрация водорода на катоде при достаточно высоких катодных поляризациях такова, о и разряд и электрохимическая десорбция идут со сравнимыми скороями.

Как показали Долин и Эршлер [11], схема Фрумкина объясняет поение Pt-электрода в кислых растворах, если учесть неоднородность верхности платины.

В настоящей работе делается попытка вывода более общего уравнения для перенапряжения, причем не отдается предпочтения тому или иному пути протекания процесса и не предполагается заранее большое различие в скоростях течения реакции на отдельных стадиях.

Подобное предположение, вероятнее всего, будет справедливо для металлов со сложной структурой поверхности, на которых может быть осуществлен обратимый водородный электрод. А если учесть неоднородность поверхности, то это предположение окажется еще более правдоподобным, так как будет большая вероятность протекания реакции по двум путям на различных участках поверхности. На участках с большой теплотой адсорбции, согласно Поляни и Гориути [12], разряд должен итти быстро, а десорбция медленно, а на участках с малой теплотой адсорбции — разряд медленно, а десорбция быстро. В этом случае течение реакции по двум путям со сравнимыми скоростями можно представить следующим образом. Ион водорода разряжается на участках, благоприятных для разряда; образовавшийся адсорбированный атом движется на поверхности со скоростью, большей скорости всего процесса, и достигает участка, благоприятного для десорбции. В зависимости от рода участка произойдет или электрохимическая, или каталитическая десорбция. Таким образом, мысленно передвигаясь по неоднородной поверхности и рассматривая отдельно каждый ее участок, будем встречать участки поверхности, на которых осуществляется тот или иной простой механизм течения реакции, в котором только одна стадия определяет скорость процесса.

Совершенно очевидно, что подобный механизм не может осуществляться во всем интервале изменения параметров, влияющих на скорость реакции (природа металла, плотность тока, состав электролита и т. п.). Для однородной поверхности этот интервал будет очень узок; что же касается неоднородной поверхности, то область применения подобного механизма будет зависеть от характера неоднородности поверхности.

Рассмотрим сначала в самом общем виде соотношения, существующие между током и скоростями реакций на отдельных стадиях.

Окамото, Гориути и Хирота [13] показали, что

$$i_k = F(\overrightarrow{V} - \overleftarrow{V}), \quad i_a = F(\overleftarrow{V} - \overrightarrow{V}), \tag{1}$$

где i_k — катодный ток; i_a — анодный ток; $\overrightarrow{V}$ и $\overleftarrow{V}$ — скорости обмена водорода между раствором и газовой фазой, соответственно, в прямом и обратном направлении.

Скорости обмена могут быть экспериментально измерены с помощью изотопов водорода. Введем обозначения: $\overrightarrow{i} = F\cdot\overrightarrow{V}$ и $\overleftarrow{i} = F\cdot\overleftarrow{V}$, и будем называть $\overrightarrow{i}$ и $\overleftarrow{i}$ токами обмена.

При равновесии

$$i_k = 0, \quad i_a = 0, \quad \overrightarrow{i} = \overleftarrow{i} = i_0.$$

Уравнение (1) можно написать следующим образом

$$i_k = \overleftarrow{i}\left(\frac{\overrightarrow{i}}{\overleftarrow{i}} - 1\right), \quad i_a = \overleftarrow{i}\left(1 - \frac{\overrightarrow{i}}{\overleftarrow{i}}\right). \tag{2}$$

Гориути и Юкасима [14] на основании соображений общего характера показали, что

$$\frac{\overrightarrow{i}}{\overleftarrow{i}} = e^{\frac{\lambda\eta F}{RT}}, \tag{3}$$

ие λ — число протонов, принимающих участие в образовании активного омплекса, причем

$$1 \leqslant \lambda \leqslant 2.$$

з уравнений (2) и (3) следует

$$i_k = \overleftarrow{i}\left(e^{\frac{\lambda\eta F}{RT}} - 1\right), \quad i_a = \overleftarrow{i}\left(1 - e^{\frac{\lambda\eta F}{RT}}\right) \tag{4}$$

ри малых поляризациях $e^{\frac{\lambda\eta F}{RT}}$ можно разложить в ряд и ограничиться олько первыми двумя членами разложения. Принимая, что $\overleftarrow{i}$ мало отли ается от i_0, получим из уравнения (4) для малых поляризаций

$$i_k = \frac{\lambda F}{RT} \cdot i_0 \cdot \eta, \quad i_a = -\frac{\lambda F}{RT} \cdot i_0 \cdot \eta. \tag{5}$$

ри достаточно больших катодных и анодных поляризациях вследствие ого, что $\frac{\overrightarrow{i}}{\overleftarrow{i}} \gg 1$, уравнение (1) примет вид

$$i_k = \overrightarrow{i}, \quad i_a = \overleftarrow{i}, \tag{6}$$

е. катодный и анодный токи, в первом приближении, будут равны токам бмена.

Уравнения (1), (2), (4), (5), (6) — самые общие и справедливые для юбого механизма перенапряжения.

Пусть A — скорость разряда брёнстедтовской кислоты с образованием дсорбированного атома водорода, C — скорость обратной реакции, — скорость электрохимической десорбции, D — скорость обратной еакции, E — скорость каталитической десорбции, F — скорость обратой реакции. Принимаем, что скорости протекания таких процессов, ак диффузия ионов к электроду, поверхностная диффузия атомов, деорбция молекулярного водорода и т. п., значительно больше скоростей казанных выше реакций. Для процесса электролитического выделения растворения водорода, протекающего по двум путям, со сравнимыми коростями на всех стадиях, скорость перехода водорода из раствора газовую фазу равна

$$\overrightarrow{V} = A\,\frac{B + 2E}{B + C + 2E} + B, \tag{7}$$

де величина $\frac{B + 2E}{B + C + 2E}$ дает вероятность того, что адсорбированный одород, полученный в результате реакции A, попадает в газовую фазу, не обратно в раствор.

Скорость перехода водорода из газовой фазы в раствор

$$\overleftarrow{V} = (2F + D)\,\frac{C}{B + C + 2E} + D, \tag{8}$$

це $\frac{C}{B + C + 2E}$ — вероятность того, что адсорбированный водород, поучаемый в результате реакций F и D, попадает в раствор, а не обратно газовую фазу.*

При равновесии

$$A = C, \quad B = D \text{ и } E = F \tag{9}$$

* В уравнениях (7) и (8) перед скоростями E и F потому стоит 2, что в течение каждого акта реакции переносится 2 атома водорода.

и в стационарном состоянии, когда количество водорода, адсорбированног на поверхности электрода, постоянно,

$$A - B - C + D - 2E + 2F = 0. \quad (10$$

Так как величины скоростей реакций зависят от природы и потенциал электрода, состава электролита и газовой фазы, температуры и други параметров, то, подставляя в уравнения (7), (8) и (10) соответствующи значения для скоростей реакций из уравнений (1) и (5), получим уравнени для перенапряжения, определяющие величины катодного и анодног токов в зависимости от потенциала, состава электролита и т. п.

Прежде чем перейти к конкретному вычислению этой зависимости рассмотрим, какой вид примут уравнения (7), (8) и (10) в отдельных част ных случаях, а также при больших катодных и анодных поляризациях Легко показать, что все частные случаи могут быть сведены в принцип к шести схемам, причем последние охватывают все до сих пор предложен ные теории перенапряжения.

В табл. 1 даны выражения для скоростей обмена между раствором и газовой фазой в прямом ($\vec{V}$) и в обратном ($\overleftarrow{V}$) направлениях, а такж условия стационарности количества водорода на поверхности для раз личных механизмов перенапряжения.

Таблица 1

Схема	Соотношение скоростей	Скорость обмена $\vec{V}$	Скорость обмена $\overleftarrow{V}$	Условия стационарности	Автор
I	$AC \gg BDEF$	$2(B+E$	$2(Д+F)$	$A-C=0$	Кобозев и Некрасов [15]
II	$BD \ll ACEF$	$A\frac{2E}{C+2E}$	$2F\frac{C}{C+2E}$	$A-C-2E+2F=0$	Гаммет [9], Лошкаре и Есин [16]
III	$BD \ll EF \ll AC$	$2E$	$2F$	$A-C=0$	Тафель [2]
IV	$AC \ll EFBD$	A	C	$(a) D-B-2E+$ $+2F=0$ $(b)\ D-B=0$ $(c)\ E-F=0$	Эрдей-Груз и Фоль мер [5]
V	$EF \ll ABCD$	$\frac{AB}{B+C}+B$	$\frac{CD}{B+C}+D$	$A-C-B+D=0$	Фрумкин [10]
VI	$AC \gg BD \gg EF$	B	D	$A-C=0$	Гейровский [3]

В схеме I принимается, что процесс электролитического выделени водорода идет двумя путями, причем разряд протекает быстро, а десорбция, как каталитическая, так и электрохимическая, медленно. Подобны механизм выделения водорода предложили Кобозев и Некрасов [15], а позднее Хиклинг и Сольт [17].

В схеме II принимается, что процесс идет только по каталитическому пути, причем как разряд, так и каталитическая десорбция идут со сравнимыми скоростями. Из подобных представлений исходили Гаммет [9], а также Лошкарев и Есин [16].

В схеме III процесс протекает также по каталитическому пути, но скорость разряда значительно больше скорости десорбции. Эта схема соответствует простейшей теории Тафеля [2].

Схема IV соответствует теории замедленного разряда ионов H^+ Эрдей-Груз и Фольмера [5]. Фольмер принимал, что десорбция водорода происходит электрохимическим путем. Однако, принимая тот или иной способ удаления адсорбированного водорода, получим разные выражения для условий стационарности (a), (b), (c), что в свою очередь не может не отра зиться на величинах катодного и анодного токов.

В схеме V принимается, что реакция идет по электрохимическому ти, причем скорости разряда и электрохимической десорбции сравнимы. а схема была подробно разобрана Фрумкиным [10, 11], как для однодной поверхности, так и для неоднородной.

В схеме VI принимается что процесс идет по электрохимическому ти, с замедленной электрохимической десорбцией. Из подобных предвлений исходили Боуден [4], Гейровский [3], а также Гориути и Окато [18].

При достаточно больших катодных и анодных поляризациях выраания для токов обмена и условия стационарности для схем II и V, а также я общего случая, примут более простой вид. Независимо от природы верхности и вида ее неоднородности при увеличении катодной полязации скорости реакций A, B и E будут увеличиваться, а скорости акций C, D и F уменьшаться; следовательно, при достаточных катодных ляризациях величинами C, D и F можно пренебречь по сравнению величинами A, B и E.

При достаточных анодных поляризациях, наоборот, можно пренебречь оростями A, B и E по сравнению с величинами скоростей C, D и F. итывая сказанное, получим упрощенные выражения для скоростей мена и условий стационарности (табл. 2).

Таблица 2

Схема	Катодные поляризации		Анодные поляризации	
	$\overrightarrow{V}$	условия стационарности	$\overleftarrow{V}$	условия стационарности
щий случай . . .	$A+B$	$A-B+2E=0$	$2(F+D)$	$D-C+2F=0$
[illegible]	A	$A-2E=0$	$2F$	$C-2F=0$
[illegible]	$A+B$	$A-B=0$	$2D$	$D-C=0$

Из табл. 1 и 2 следует, что при больших катодных поляризациях «общем случае» и в схеме V одни и те же реакции будут определять орость всего процесса. Различие здесь проявляется лишь в условиях ционарности количества адсорбированного водорода. Точно так же и больших катодных поляризациях схема II станет идентичной схеме IV. и больших анодных поляризациях схема II перейдет в схему III, ма V в схему VI, а общий случай станет идентичным схеме I.

Уравнения, выведенные для схем I, III, IV и VI, будут справедливы зависимо от того, имеется ли быстрая поверхностная диффузия атомов орода или нет, так как наличие быстрой стадии, протекающей в двух имно противоположных направлениях, приводит к тому, что различные стки поверхности будут находиться в равновесии друг с другом.

Перейдем теперь к вычислению зависимости, существующей между енапряжением, плотностью тока, составом электролита и другими аметрами. Для этого необходимо сделать те или иные предположения характере неоднородности поверхности и о кинетических законах для акций, происходящих на этой поверхности.

Как было указано, механизм, соответствующий общему случаю, ется наиболее правдоподобным для неоднородной поверхности. Поэтому оизведем наши расчеты для поверхности с логарифмической изотермой орбции.

Логарифмическая изотерма адсорбции, найденная экспериментально ыгиным и Фрумкиным [19] для Pt-электрода, была теоретически выдена Темкиным [20] двумя путями. Первый путь опирается на представ-

ление о неоднородности поверхности, причем неоднородность поверхност характеризуется линейной зависимостью дифференциальной теплот адсорбции от заполнения; второй — на предположение о существовани значительных сил отталкивания между адсорбированными атомами.

Рассматривая катодно-поляризованный металл как «основание» в по нимании Брёнстедта [1] (см. Фрумкин [21]) и принимая, что кинетически закон перехода протона тот же, как для случая образования недиссо циированной молекулы АН, так и для образования связи Ме—Н межд атомом водорода и металлом, для поверхности с логарифмическо изотермой адсорбции получим следующие выражения для скросте соответствующих реакций в щелочных * растворах

$$\left.\begin{aligned} &A = k_1 p^{-1/2} e^{-\frac{\varphi_0'}{2}} e^{\frac{\eta'}{2}}, && B = k_2 p^{1/2} e^{-\frac{\varphi_0'}{2}} e^{\frac{\eta'}{2}}, \\ &C = k_3 [OH'] p^{1/2} e^{\frac{\varphi_0'}{2}} e^{-\frac{\eta'}{2}}, && D = k_4 [OH'] p^{-1/2} [H_2] e^{\frac{\varphi_0'}{2}} e^{\frac{\eta'}{2}}, \\ &E = k_5 p, && F = k_6 [H_2] p^{-1} {}^{**}; \end{aligned}\right\} \quad (11$$

здесь $\varphi_0' = \frac{F\varphi_0}{RT}$ (φ_0 — равновесный потенциал); $\eta' = \frac{F\eta}{RT}$ (η — перена пряжение, определяемое из уравнения $\eta = \varphi_0 - \varphi$; φ — потенциал элек трода $[OH']$— активность иона OH'; $[H_2]$ — летучесть газообразно водорода; k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6— константы; p — летучесть адсорбирова ного водорода, определяемая из уравнения:

$$\mu = \mu_0 + \frac{RT}{F} \ln p,$$

где μ — химический потенциал грамм-атома адсорбированного водород

Как показали Шлыгин и Фрумкин [19] для Pt-электрода, химически потенциал в первом приближении линейно изменяется со степенью запол нения поверхности водородом.

Активности H_2O включены в константы. Константа, обычно обозна чаемая в теории замедленного разряда через α, принята в первом при ближении равной $^1/_2$.

Так как при равновесии $\eta' = 0$, $p = p_0$, $\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0$, то, подставля значения скоростей из уравнения (11) в уравнение (9), получим

$$p_0 = \frac{k_1}{k_3 [OH']} e^{-\varphi_0'} = \frac{k_4 [OH'] [H_2]}{k_2} e^{\varphi_0'} = \frac{k_6^{1/2} [H_2]^{1/2}}{k_5^{1/2}}. \quad (12$$

Аналогично подставляя в уравнение (7) или (8) величины скросте и исключая e^{φ_0} с помощью уравнения (12), получим для тока обмена пр равновесии

$$i_0 = F [OH]^{1/2} \left(\frac{MR + N [OH]^{1/2}}{R + L [OH]^{1/2}} \right), \quad (13$$

* Заметим, что если делать вывод уравнений для кислых растворов, то их оконча тельный вид останется таким же, как и для щелочных растворов, только вместо ко центрации $[OH']$ нужно поставить концентрацию $[H^{\cdot}]$ (см. Луковцев, Левина Фрумкин [22]).

** Вывод уравнений для скоростей реакций A, B, C, D см. Долин, Эршлер и Фрум кин [11]; для скоростей реакций E и F см [20] а также Темкин и Пыжев [23].

…е L, M, N и R — константы, равные

$$L = k_2^{1/2} k_4^{1/2} [H_2]^{1/2} + k_1^{1/2} k_3^{1/2}, \quad M = \frac{k_2^{1/2} k_4^{1/2} [H_2]^{1/2}}{p_0^{1/2}} + k_1^{1/2} k_3^{1/2},$$

$$N = 2p_0 k_2 k_3 + k_2 k_4 [H_2], \quad R = 2k_5 p_0.$$

Уравнение (13) вместе с уравнением (5) дает зависимость перенапряжения от плотности тока при малых катодных и анодных поляризациях.

Для вычисления величин катодного и анодного токов при больших …оляризациях необходимо знать значение p — летучести адсорбирован…ого водорода при стационарном течении процесса. Решение уравнения …0), после подстановки в него соответствующих значений для скоростей, …ст величину p. Однако уравнение (10) нельзя решить алгебраически …носительно p; поэтому найдем приближенное значение для p при доста…чно больших катодных поляризациях (p_k). Для этого воспользуемся …ловием стационарности при катодных поляризациях, которое дано … табл. 2 (общий случай). Подставляя значения для скоростей и решая …носительно p получим

$$p_k = \frac{k_1 e^{-\frac{\varphi_0}{2}} e^{\frac{\eta'}{2}}}{k_2 e^{-\frac{\varphi_0}{2}} e^{\frac{\eta'}{2}} + 2k_5 p_k^{1/2}}. \tag{14}$$

Из термодинамики известно, что $p = p_0 \cdot e^{-\frac{\Delta\varphi_H F}{RT}}$, где $\Delta\varphi_H$ — сдвиг …авновесного потенциала водородной обкладки. Для нашего случая — …$\Delta\varphi_H$ можно сравнить с перенапряжением, причем $-\Delta\varphi_H$ будет равно η … том случае, когда перенапряжение обусловлено только неравновесной …онцентрацией адсорбированного водорода. В общем случае приближенно …ожно принять, что

$$p = p_0 e^{\gamma\eta'}, \quad \text{где} \quad -1 < \gamma \leqslant 1. \tag{15}$$

Подставляя в правую часть уравнения (14) вместо p_k значение p, …ак оно дается уравнением (15), и исключая с помощью уравнения (12) e^{φ_0}, …олучим

$$p_k = \frac{k_1 k_3^{1/2} [OH]^{1/2} e^{\eta'/2}}{k_2 k_3^{1/2} [OH]^{1/2} e^{\eta'} + 2k_1^{1/2} k_5 e^{\gamma\eta'/2}}. \tag{14a}$$

…ассуждая аналогично, получим для достаточно больших анодных поля…изаций

$$p_a = \frac{k_4 [H_2]}{k_3} + \frac{2k_6 [H_2]}{k_1^{1/2} k_3^{1/2} [OH]^{1/2}} \cdot e^{\frac{(1-\gamma)\eta}{2}}. \tag{16}$$

Из уравнений (14a) и (16) следует

1. При увеличении катодной поляризации заполнение поверхности …дсорбированным водородом возрастает * и достигает предельного зна…ения. Величина этого предельного значения не зависит от состава элек…ролита. Однако при прочих равных условиях заполнение достигает …редельного значения в более концентрированных растворах щелочи …ри меньшем перенапряжении, чем в случае разбавленных растворов.

---

* При иных соотношениях между скоростями (например при электрохими…ском механизме удаления) с увеличением катодной поляризации заполнение по…хности водородом может также и убывать.

2. Увеличение анодной поляризации ведет к уменьшению степени заполнения поверхности водородом. Предельное значение заполнения, которое достигается при этом, не зависит от состава раствора. Однако в более крепких растворах щелочи это предельное значение достигается при меньших анодных поляризациях.

Выше было показано, что при больших катодных и анодных поляризациях (см. табл. 2, «общий случай»)

$$i_k = F\cdot\overrightarrow{V} = F(A+B), \quad i_a = F\cdot\overleftarrow{V} = 2\cdot F(F+D). \tag{17}$$

Подставив соответствующие значения для скоростей и исключив $e^{\varphi_0'}$, получим

$$i_k = F\cdot\frac{k_3^{1/2}p_0^{1/2}}{k_1^{1/2}}(k_1p_k^{-1/2}+k_2p_k^{1/2})[OH]^{1/2}e^{\eta'/2}, \tag{18}$$

$$i_a = 2F\cdot(k_2^{1/2}k_4^{1/2}p_0^{1/2}[H_2]^{1/2}p_a^{-1/2}[OH]^{1/2}e^{\frac{-\eta'}{2}}+k_6[H_2]p_a^{-1}). \tag{19}$$

Уравнения (18) и (19) дают зависимость катодного и анодного токов от параметров, определяющих их при больших поляризациях. Если изложенным выше методом произвести вычисление и для других схем (см. табл. 1 и 2), то получающиеся при этом закономерности можно суммировать следующим образом.

При больших катодных и анодных поляризациях справедливо уравнение

$$\eta = \pm\frac{RT}{\alpha F}\ln i_{k,a} \mp \frac{RT}{\vartheta F}\ln[OH] + \text{const}. \tag{20}$$

Для малых поляризаций

$$i_{k,a} = \pm\frac{\lambda F}{RT}\cdot\text{const}\cdot[OH']^{\beta}\cdot\eta\ ^{*}. \tag{21}$$

Значения α, β, ϑ, λ, а также p, полученные для различных схем, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Схема	β	λ	α	ϑ	$p_{k,a}$
I	$0-1/2$	2	1	2	$p_0e^{\eta^1}$
II	$1/2-0$	$1<\lambda<2$	$1/3$	1	$k[OH]^{\pm 1/2}e^{\eta_2^1}$
III	0	2	1	∞	$p_0e^{\eta^1}$
IV**	$1/2$	1	$1/2$	1	p_0
V	$1/2$	$1<\lambda<2$	$1/2$	1	const
VI	$1/2$	2	1	1	$p_0e^{\eta^1}$

* В уравнениях (20) и (21) верхний знак (+ или —) относится к катодным поляризациям, нижний к анодным.

** В схеме IV $p = p_0$, если принять каталитический механизм удаления адсорбированного водорода. Для электрохимического пути с быстрой десорбцией $p = p_0e^{-\eta}$, т. е. заполнение поверхности уменьшается с увеличением катодной поляризации. Это приводит к тому, что с увеличением катодной поляризации скорость разряда сильно возрастает, скорость же электрохимической десорбции остается постоянной. При определенном значении катодного потенциала скорость разряда будет сравнима со скоростью электрохимической десорбции; в этом случае, как указал Фрумкин [10], заполнение становится постоянным. Таким образом схема IV перейдет в схему V. К этому же результату придем, если примем, что удаление адсорбированного водорода происходит по двум путям.

Рассмотрим те следствия, которые получаются в результате приведенх выше вычислений.

Для всех предложенных схем и в «общем случае», кроме схемы IV, юлнение поверхности водородом сильно возрастает при катодных ляризациях и уменьшается при анодных.

Как показано выше на примере «общего случая», а также для схемы V румкин [10]), это увеличение и уменьшение не идет бесконечно, а достигает некоторого предела. Это означает, что заполнение поверхности меняется, а следовательно, не изменяются кинетические законы течения акций.

В этом случае уравнения для катодного перенапряжения для «общего учая», а также схем I, II, V и VI, становятся идентичными уравнениям я схемы IV.

Что касается анодных поляризаций, то здесь схема II становится ентичной схеме III, а схемы I, V, VI и «общий случай»— схеме IV.

Следовательно, поведение электрода при больших катодных и анодх поляризациях для всех рассмотренных выше схем должно удовлеорять или уравнениям для схемы III или для схемы IV.

Независимость заполнения поверхности от потенциала приводит тому, что для схемы III при катодных поляризациях, а для схем II и I при анодных поляризациях, должно наблюдаться явление «предельго тока».

В отличие от схемы III, где величина предельного тока не зависит концентрации щелочи, в схеме II предельный ток будет увеличиваться увеличением концентрации щелочи.

Предположение, что схема III сохраняет свое значение при больших тодных поляризациях, неправдоподобно. На это указывает по крайней ре тот факт, что в катодной области не наблюдается явления «предельго тока»*.

При больших катодных поляризациях, как указал еще Гаммет [9], ема III перейдет в схему II, а последняя в свою очередь станет иденчной схеме IV.

В области заполнений поверхности водородом, где справедлива логафмическая изотерма, разные теории дают различные значения для эффициента α. Однако это различие сглаживается при переходе к больим заполнениям поверхности. Действительно, для схемы III, при малых полнениях $\alpha = 2$ (Тафель [2]), при средних $\alpha = 1$ (см. табл. 3) и при льших заполнениях поверхности $0 < \alpha < 1$ (Гориути и Окамото [18]).

Таким образом, если можно доказать, что при электролизе не происхот большого накопления водорода на поверхности электрода, то соотшение $0 < \alpha < 1$, обычно наблюдаемое на опыте, говорит в пользу ории Фольмера—Фрумкина (схема IV). В ряде работ [7, 8] было показано, что это условие выполнено для ртутного и свинцового катодов, для поверхностей, которые сильно заполнены водородом, при электроизе величина $\alpha < 1$ не дает однозначного ответа о механизме перенапряжения.

Надежные данные о зависимости перенапряжения от состава электролита были получены в последнее время. Рассмотрение табл. 3 показывает, о при средних заполнениях поверхности зависимость перенапряжения состава электролита имеет существенное значение для установления ханизма перенапряжения; что касается поверхностей, сильно заполнных водородом, то исследование зависимости перенапряжения от со-

* Кнобель, Каплан и Эйземан [24] нашли, что кривая $\eta - \lg i$ отклоняется от авнения Тафеля при больших катодных поляризациях. Гориути, Окамото и Хирота 9] считают, что этот факт подтверждает вывод о появлении «предельного тока» при тодных поляризациях. Это утверждение неверно, так как в опытах Кнобеля и сотр. была устранена концентрационная поляризация.

става раствора может только ответить на вопрос: справедлива ли схема III или нет.

В связи с этим необходимо указать, что огромное значение для установления механизма перенапряжения имеет исследование этого явления как при больших, так и при малых—катодных и анодных—поляризациях в электролитах различного состава.

Определение количества водорода, имеющегося на электроде во время электролиза, и зависимость этого количества от перенапряжения и состава раствора также дает ценные данные для установления механизма перенапряжения.

В заключение считаю приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину и С. Д. Левиной за ценные указания, способствовавшие выполнению данной работы, и Б. В. Эршлеру за замечания, высказанные при обсуждении результатов.

Выводы

1. Выведено уравнение для перенапряжения водорода, когда реакция идет по двум путям со сравнимыми скоростями.

2. Разобраны частные случаи этого уравнения и следствия, которые получаются при этом.

Физико-химический институт
им. Карпова
Москва

Поступила
31.X.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Brönstedt, Rec. Trav. Chim. 42, 718, 1923.
2. J. Tafel, Z. Physik. Chem. 35, 200, 1900; 50, 641, 1905.
3. Heyrovsky, Rec. Trav. Chim. 46, 582, 1927.
4. F. P. Bowden, Proc. Roy. Soc. (A) 126, 107, 1929.
5. Erdey-Gruz u. M. Volmer, Z. Physik. Chem. (A) 150, 203, 1930.
6. A. Frumkin, Z. Physik. Chem. (A) 164, 121, 1933.
7. С. Левина и В. Заринский, Журн. физ. хим. 9, 621, 1937; 10, 556, 1937; З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. хим. 13, 1105, 1939; Б. Кабанов, С. Филиппов, Л. Ванюкова, З. Иофа и А. Прокофьева, Журн. физ. хим. 13, 341, 1939; A. Frumkin, Acta physicochimica URSS 18, 23, 1943; З. Иофа и А. Фрумкин, Журн. физ. хим. 18, 268, 1944; З. Иофа и К. Микулин, Журн. физ. хим. 18, 137, 1944.
8. З. Иофа, Журн. физ. хим. 13, 1435, 1939; 19, 117, 1945.
9. L. Hammet, Trans. Farad. Soc. 29, 770, 1933.
10. А. Фрумкин, Журн. физ. хим. 10, 568, 1937.
11. П. Долин и Б. Эршлер, Журн. физ. хим. 14, 886, 1940; П. Долин, Б. Эршлер и А. Фрумкин, Журн. физ. хим. 14, 907, 1940.
12. I. Horiuti a. M. Polanyi, Acta physicochimica URSS 2, 505, 1935.
13. Okamoto, Horiuti, Hirota, Sc. pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo 29, 223, 1936.
14. I. Horiuti a. M. Ikusima, Proc. Imp. Acad., Tokyo 15, 39, 1939.
15. N. Kobosew u. N. Nekrassow, Z. Elektrochem. 36, 529, 1930.
16. М. Лошкарев и О. Есин, Журн. физ. хим. 11, 410, 1938.
17. Hiculing a. Solt, Trans. Farad. Soc. 38, 474, 1942.
18. I. Horiuti a. Okamoto, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo 28, 231, 1936.
19. A. Šlygin u. A. Frumkin, Acta physicochimica URSS 3, 791, 1935.
20. М. Темкин, Журн. физ. хим. 15, 296, 1941.
21. A. Frumkin, Z. physik. Chem. (A) 160, 116, 1932.
22. П. Луковцев, С. Левина и А. Фрумкин, Журн. физ. хим. 13, 916, 1939.
23. М. Темкин и В. Пыжев, Журн. физ. хим. 13, 851, 1939.
24. Knobel, Kaplan u. Eiseman, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. 18, 55, 1923.

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

П. Луковцев и С. Левина

В предыдущих сообщениях [1, 2] были приведены результаты ис-
дования перенапряжения водорода на никеле в кислых и щелочных
створах при сравнительно высоких катодных и анодных (в щелочных
створах) поляризациях. Было показано, что в не слишком разбавлен-
х растворах кислот и щелочей перенапряжение водорода на никеле
личивается с уменьшением концентрации как кислоты, так и щелочи.
от, а также и ряд других фактов (влияние нейтральных солей,
личение наклона кривой $\eta - \lg i$ при увеличении концентрации
слоты, зависимость перенапряжения от природы растворителя [2, 3
др.] не согласуются с рекомбинационной теорией и могут отвечать
шь такой теории, которая принимает, что в кинетике процесса
щественную роль играет ионная реакция, на которую влияет электри-
ское поле двойного слоя.

Однако Гориути [4] иначе истолковал полученную в наших опытах
висимость перенапряжения от концентрации раствора. Именно, в
убликованных нами работах [1, 2] перенапряжение водорода измеря-
сь на никелевой пластинке со сторонами $1{,}5 \times 4{,}5$ см, вертикально
вешенной в стеклянном цилиндре с узким боковым отверстием,
дущим в анодное пространство. При таком устройстве плотность
ка больше на той стороне пластинки, которая обращена к боковой
убке, постепенно уменьшаясь с увеличением расстояния от послед-
й, по закону, зависящему от плотности тока и электропроводности
створов.

При высоких плотностях тока и низких концентрациях истинная
отность тока в точке измерения потенциала будет значительно боль-
, а при малых плотностях и больших концентрациях приблизи-
льно равна средней плотности тока. Вследствие этого в разбавлен-
х растворах перенапряжение, измеряемое таким образом, при одной
той же плотности тока будет больше, чем в концентрированных.

Однако Фрумкиным [5] уже было указано, что для нашего прибора
ношение $r_{\max} : r_{\min}$ не превышало 4 (r — сопротивление по пути тока,
ущего к некоторому элементу поверхности электрода), а отношение
жду максимальной и средней плотностью тока, даже в случае слабо
оводящих растворов, равнялось 2—2,5. Отсюда следует, что верхний
едел ошибок измерения, связанных с неодинаковым распределением
отности тока, для измерений при указанном выше устройстве равен
иблизительно $b \cdot \lg 2$ или 30 mV. На самом же деле понижение пере-
пряжения, наблюдаемое в наших опытах при увеличении концентра-
и, равно примерно 120 mV и в кислых и в щелочных растворах.

В настоящей работе было обращено особое внимание на устранение
зможного влияния омического падения напряжения в растворе на
рму кривых. Так как результаты измерений перенапряжения в ще-
чных растворах воспроизводятся хуже (5—10 mV для разных опытов),
м в разбавленных кислых растворах *, то для того, чтобы получить

* Это, вероятно, связано как с трудностью приготовления чистых щелочных
створов, так и с воспроизводимостью состояния поверхности никеля.

более точные данные о влиянии концентрации щелочи на перенапряжение, метод работы, описанный в предыдущих сообщениях [1, 2], бы изменен таким образом, что можно было измерять перенапряжени водорода в растворах щелочи трех концентраций, не приводя никелевый электрод в соприкосновение с воздухом. В остальном методик работы оставалась прежней.

Прежде всего было изучено влияние формы электрода на характе кривых перенапряжения. Легко видеть, что если бы имела место бол шая неравномерность в распределении плотности тока, то изменени формы электрода должно было бы изменить наклон кривых $\eta - \lg$ На рис. 1 показано влияние формы электрода на перенапряжени Кривые *Ia*, *IIa* и *IIIa* получены на стержне никеля Хильге диаметром 0,5 см и длиной 5 см, кривые *I*, *II* и *III* — на пластин никеля Кальбаума размерами 1,4×1,4 см. Расположение электродо в обоих случаях изображено на рис. 2.

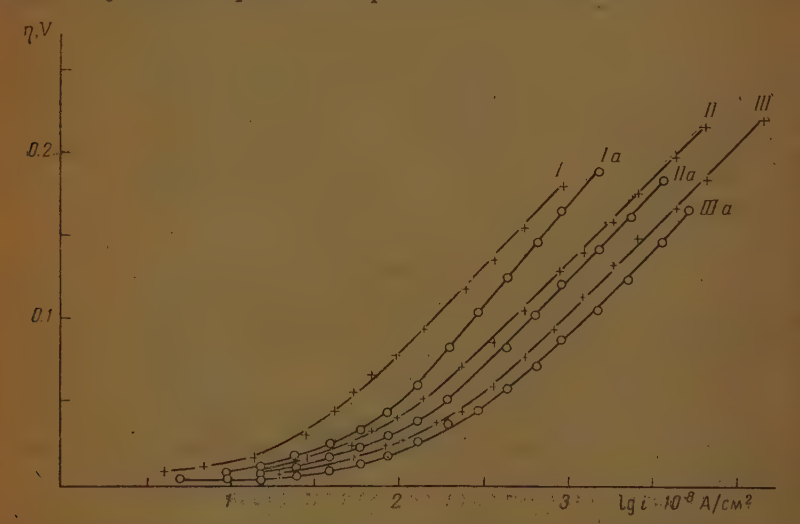


Рис. 1. Влияние формы электрода на перенапряжение в растворах щелочей различных концентраций:

I — $0{,}83 \cdot 10^{-3}$ *N* NaOH; *Ia* — $3{,}9 \cdot 10^{-3}$ *N* NaOH; *II* — $4{,}10 \cdot 10^{-2}$ *N* NaOH; *IIa* — $0{,}9 \cdot 10^{-1}$ *N* NaO
III — $2{,}80 \cdot 10^{-1}$ *N* NaOH; *IIIa* — $4{,}3 \cdot 10^{-1}$ *N* NaOH

В случае опытов с пластинкой никеля Кальбаума ошибки, связанные с неравномерным распределением плотности тока, должны быт сравнительно малы, как это следует из геометрических условий. Эт было доказано тем, что, во-первых, при повороте пластинки на 90 величина перенапряжения не изменялась при всех плотностях тока во-вторых, наклон кривых $\eta - \lg i$, измеренных в растворах, содержащих 0,2*N* KCl, был тот же, что и в разбавленных растворах щелоч без KCl.

Как видно из рис. 1, только в случае стержня, для которого условия были менее благоприятны, и растворов с самой низкой концентрацией имеется изменение наклона кривой, которое может быть отнесен за счет влияния омического падения потенциала. Остальные кривы практически между собой параллельны. Дальнейшие опыты производились с пластинкой размером 1,4×1,4 см.

В настоящей работе приведен ряд результатов, показывающи влияние концентрации щелочи и полученных с очень малыми плотностями тока или в присутствии избытка нейтральной соли, т. е.

овиях, при которых влиянием омического падения потенциала жно пренебречь. Как будет видно, они полностью подтверждают юд предыдущей работы.

На рис. 3 дана зависимость перенапряжения от концентрации ючи при плотности тока $1 \cdot 10^{-5}$ A/см², полученная на пластинке сторонами 1,4×1,4 см в присутствии 0,2N KCl. Одинаковые значки осятся к одной серии опытов.

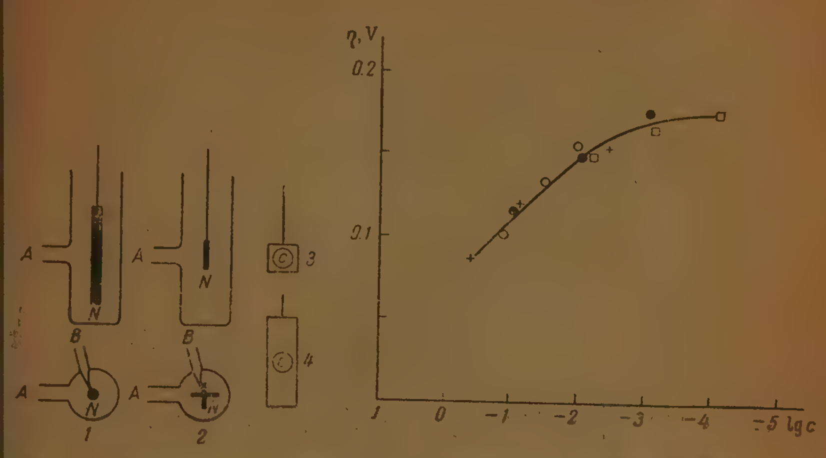


Рис. 2. Положение никелевого лектрода N при измерении перенапряжения: — стержень Ni Хильгера; 2 — пластинка Ni Кальбаума; 3 и 4 — проекция водного отверстия на электрод в случаях 1 и 2

Рис. 3. Зависимость перенапряжения от логарифма концентрации NaOH в присутствии KCl при плотности тока $1 \cdot 10^{-5}$ A/см²

Таким образом, серии измерений перенапряжения на никеле, кото- й не приходил в соприкосновение с воздухом, при изменении кон- трации щелочи, показывают, что в интервале концентраций от 1 $1 \cdot 10^{-2}N$, при увеличении концентрации в 10 раз, перенапряжение ньшается на 44—46 mV *. Это справедливо и для концентраций не 1N. В интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-3}N$ перепряжение увеличивается на 22 mV, а в интервале от $1 \cdot 10^{-3}$ до $0^{-4}N$ на 6—8 mV.

Гориути и Окамото [6] впервые указали на связь между перепряжением и скоростями реакций обмена. Если экстраполировать вую $\eta - \lg i$, полученную при высоких плотностях тока, на ось $\lg i$, получается величина плотности тока, которую мы обозначим через I_0. цем называть эту величину «экстраполированным током обмена». и скорость суммарного процесса определяется одной какой-либо стадией (например, разрядом иона, десорбцией водорода и т. п.), как легко показать, экстраполированный ток обмена равен истину току обмена, который может быть определен с помощью изото- . При более сложном механизме такое совпадение не обязательно. нако, как показывают опыты С. Левиной [8], для никелевого ктрода в щелочных растворах экстраполированный и истинный и обмена близки между собой ** и сходным образом зависят от центрации.

* Таким образом, здесь уточняются результаты, опубликованные ранее [1].
* По неопубликованным данным.

На рис. 4 показана зависимость экстраполированного тока обм
от концентрации щелочи. Как видно из рисунка, экстраполирован
ток обмена увеличивается с увеличением концентрации щелочи. При
в растворах NaOH с концентрацией выше $10^{-2}N$ экстраполирован
ток приблизительно пропорционален корню квадратному из концент
ции, а в более разбавленных растворах — корню более высокой с
пени.

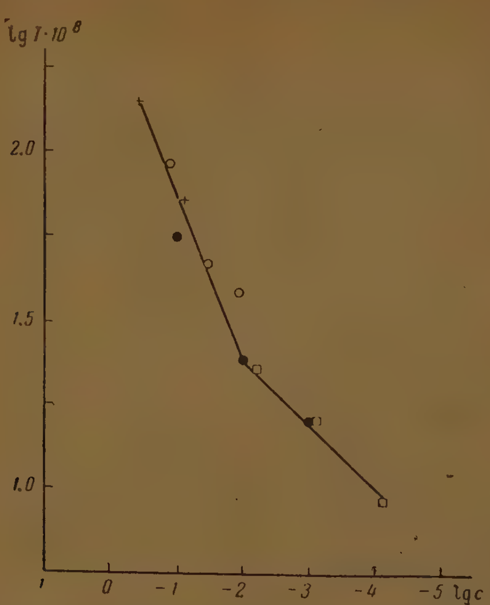


Рис. 4. Зависимость экстраполированного тока обмена от концентрации NaOH

Приведенные выше экспериментальные данные согласуются с по
ченными ранее [1] для зависимости перенапряжения от концентра
щелочи и опровергают возражение Гориути [4], связанное с нерав
мерным распределением плотности тока.

Измерения перенапряжения вблизи потенциала обратимого водор
ного электрода лучше всего подтверждают этот вывод, так как в э
случае ошибки, связанные с неравномерным распределением плотно
тока, ничтожны.

На рис. 5 показана зависимость перенапряжения водорода на н
келе от плотности тока вблизи равновесного потенциала в раст
рах NaOH различных концентраций *. Как видно из рис. 5, п
плотностях катодного тока ниже $5 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-6}$ A / см² (в зависимо
от концентрации щелочи) и $2 \cdot 10^{-7} \div 4 \cdot 10^{-7}$ A / см² анодного т
перенапряжение линейно зависит от плотности тока. При более вы
ких плотностях тока эта зависимость постепенно переходит в экспон
циальную.

Наклон кривых $\eta - i$, $\left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ («сопротивление») увеличивается
уменьшением концентрации щелочи.

На рис. 6 дана зависимость $\left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ от концентрации щелочи.

---

* Кривые с одинаковыми значками получены в одном опыте.

ензких растворах «сопротивление» обратно пропорционально корню адратному из концентрации щелочи, начиная с концентрации $10^{-2}N$ NaOH $\left(\frac{\partial\eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ (а следовательно, и перенапряжение) меньше висит от концентрации.

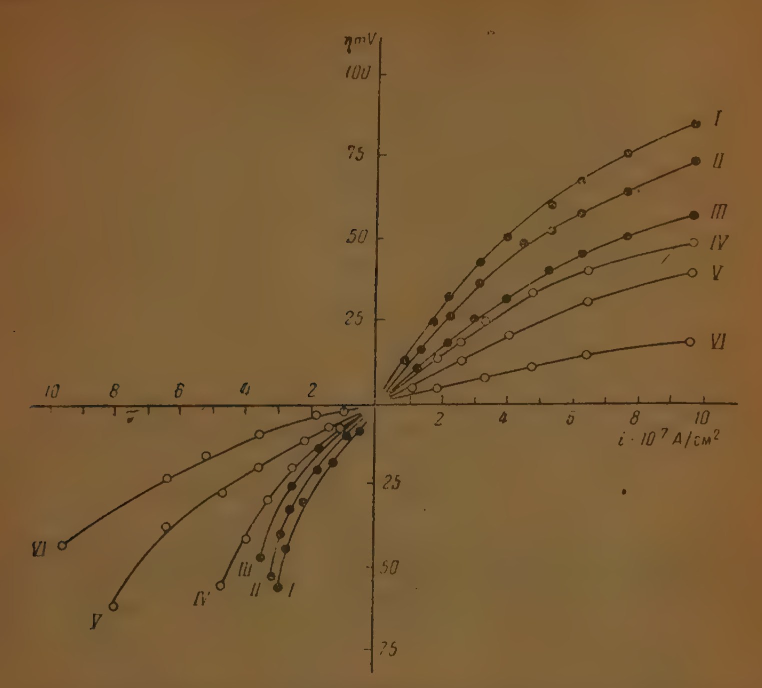


Рис. 5. Зависимость перенапряжения от плотности тока вблизи равновесного потенциала

I — $0{,}83 \cdot 10^{-4}N$ NaOH; *II* — $0{,}82 \cdot 10^{-3}N$ NaOH; *III* — $0{,}65 \cdot 10^{-3}N$ NaOH; *IV* — $1{,}10 \cdot 10^{-2}N$ NaOH; *V* — $3{,}60 \cdot 10^{-2}N$ NaOH, *VI* — $1{,}41 \cdot 10^{-1}N$ NaOH

Из экспоненциальной зависимости перенапряжения от плотности ка следует, что вблизи потенциала обратимого водородного электрода отность тока пропорциональна перенапряжению и изменяется согласно авнению (см. [7], уравнение (5))

$$i_{k,a} = \pm \frac{\lambda F}{RT} \cdot i_0 \cdot \eta, \qquad (1)$$

е $1 < \lambda < 2$; i_0 — истинный ток обмена при $\eta = 0$, измеренный с по- щью изотопов.

Легко видеть, что произведение $I_0 \cdot \left(\frac{\partial\eta}{\partial i}\right)_{\eta=0} = \frac{I_0}{i_0} \cdot \frac{RT}{\lambda F}$ будет различно я разных теорий. Оно, например, равно $\frac{RT}{F}$ для теории, в которой ределяющей стадией является разряд, и $\frac{RT}{2F}$ для рекомбинационной ории *.

* В диссертации Луковцева приведены значения этого выражения для всех можных механизмов течения реакции.

На рис. 7 дана зависимость произведения экстраполированного тока обмена на сопротивление от концентрации щелочи. Как видно из рис. 7, эта величина сильно меняется от опыта к опыту *.

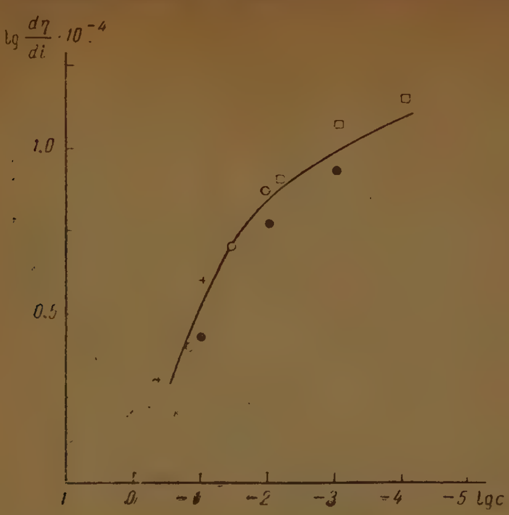


Рис. 6. Зависимость „сопротивления" электрода от концентрации NaOH

Но совокупность данных, полученных из разных опытов, указывает, что это произведение уменьшается с уменьшением концентрации щелочи. Для высоких концентраций оно близко к величине 25 mV, а

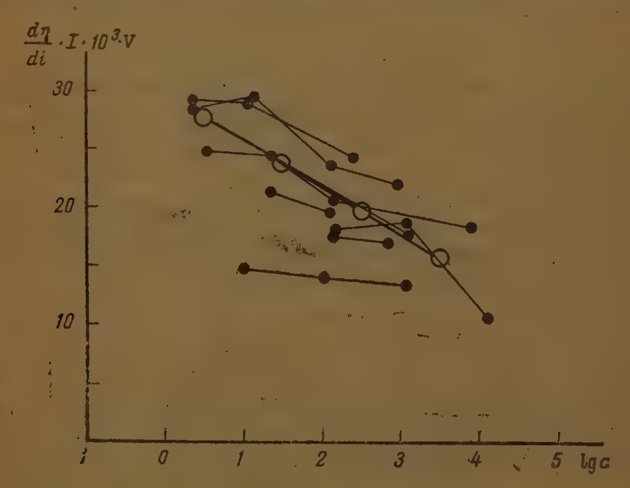


Рис. 7. Зависимость произведения $I_0 \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ от концентрации NaOH

точки (·) относятся к одному опыту; ○ — среднее значение для данного интервала концентраций

* Это связано как с неточностью определения I_0, так и $\left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$; в этом случае ошибки перемножаются.

я низких 12,5 mV. Этот факт вместе с другими будет обсужден же.

Большое значение для установления механизма перенапряжения гут иметь данные о количестве водорода, находящегося на поверхсти электрода при прохождении тока. Некоторые сведения в этом ношении может дать изучение изменения потенциала во времени сле выключения стационарного тока (кривые спада).

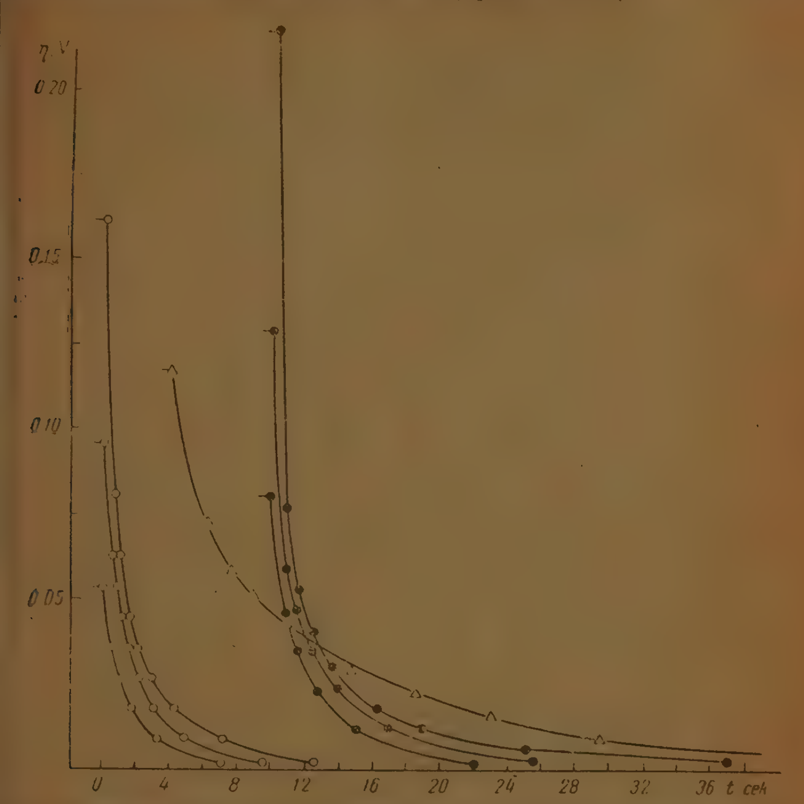


Рис. 8. Кривые спада перенапряжения после выключения стационарного тока в растворах щелочей различных концентраций

○ — $1{,}3 \cdot 10^{-4} N$; ● — $0{,}72 \cdot 10^{-2} N$; Δ — $0{,}32 \cdot 10^{-1} N$ NaOH;
●, — ○, — Δ — моменты выключения тока

Вопрос о вычислении емкости из «кривых спада» разобран в рате Фрумкина и Аладжаловой [9]. Однако выведенное ими уравнение равнение (11)) громоздко для расчетов. Более удобно вычисление кости производить отдельно для малых и больших перенапряжений. пытные данные по перенапряжению укладываются в уравнения

$$\left.\begin{aligned} i &= I_0 \cdot \exp\left(\frac{2{,}3\eta}{b}\right) \quad \text{(для больших перенапряжений)}, \\ i &= \frac{\eta}{\omega} \quad \text{(для малых перенапряжений)}, \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

— сопротивление.

Подставляя эти значения в уравнение $\frac{d\eta}{dt} = \frac{i}{c}$ и интегрируя, получим.

$$c = \frac{2{,}3 \cdot I_0 (t_1 - t_2) \exp\left[\frac{2{,}3}{b}(\eta_1 + \eta_2)\right]}{b \cdot \left[\exp\left(\frac{2{,}3}{b}\eta_1\right) - \exp\left(\frac{2{,}3}{b}\eta_2\right)\right]} \text{ (для больших перенапряжений)},$$

$$c = \frac{t_1 - t_2}{\omega \ln \frac{\eta_2}{\eta_1}} \text{ (для малых перенапряжений)}. \quad (3)$$

Величины I_0, b, ω получаются из кривых перенапряжения, а значения η_1, η_2, t_1 и t_2 из кривых спада.

На рис. 8 даны кривые спада, полученные с помощью струнного электрометра, а на рис. 9 — емкости на различных отрезках этих кривых, вычисленные способом, описанным выше. Из чертежей видно, что

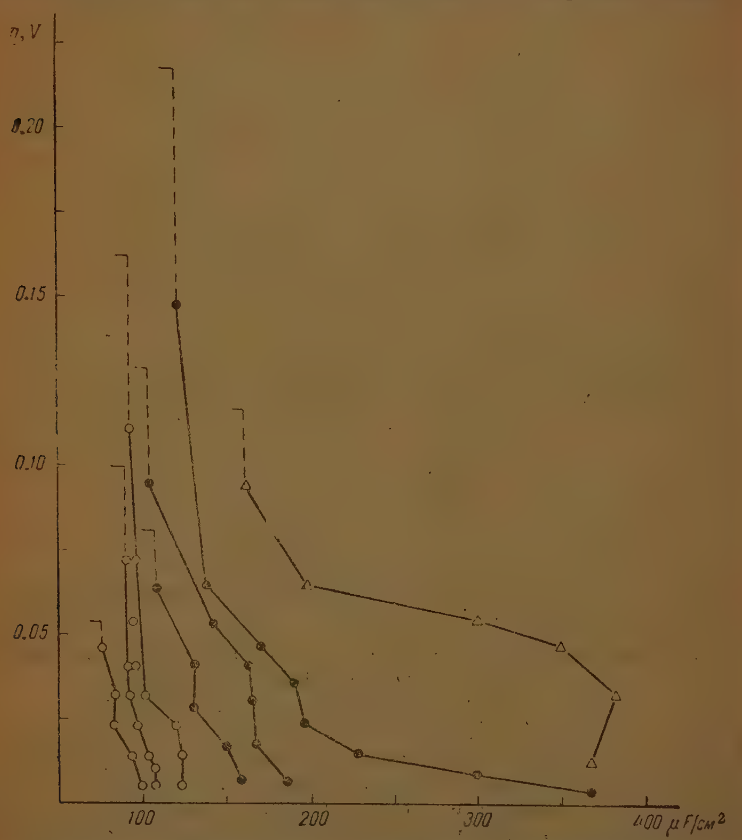


Рис. 9. Емкость никелевого электрода на различных участках кривых спада перенапряжения (см. рис. 8)

на всех кривых спада емкость меньше в начале кривых и больше в конце. Это различие тем больше, чем больше начальное перенапряжение. И в начале кривых спада и в конце их емкость увеличивается с увеличением концентрации щелочи и первоначального стационарного перенапряжения.

Разные значения емкостей в начале и в конце кривых спада указывают на то, что перенапряжение водорода на никеле обусловлено как неравновесной концентрацией ионов в двойном слое, так и неравно-

ной концентрацией атомов на поверхности. Как было показано ояде работ, так называемая «двойнослойная» емкость имеет величину рядка 20—30 $\mu F/см^2$; емкость же, обусловленная адсорбированными мами водорода (емкость «водородной обкладки»), имеет значительно льшую величину. Поэтому быстрое падение перенапряжения в начале вых спада связано преимущественно с изменением концентрации нов в двойном слое, а более медленное падение в конце кривых — изменением концентрации атомов водорода на поверхности.

Зная емкость на отдельных отрезках кривых спада от η_1 до η_2 суммируя произведения $c(\eta_1 - \eta_2)$ для всех отрезков, получим колиство электродвижуще-активного вещества, находящегося на электроде, рх того, что находится при равновесии.

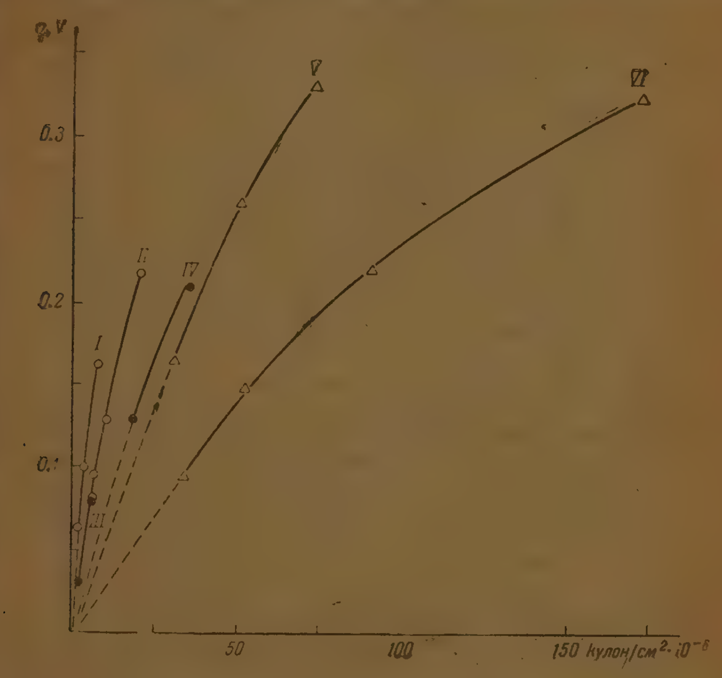


Рис. 10. Зависимость количества электродвижуще-активного вещества от перенапряжения

I—3·10^{-4}*N* NaOH; *II*—0,72·10^{-3}*N* NaOH; *III*—1,47·10^{-3}*N* NaOH; *IV*—0,71·10^{-2}*N* NaOH; *V*—0,24 *N* NaOH; *VI*—0,50 *N* NaOH

На рис. 10 дана зависимость количества электродвижуще-активного щества от перенапряжения. Из чертежа следует, что количество дорода, находящегося на поверхности электрода, растет как с увелинием катодной поляризации, так и с увеличением концентрации елочи.

Изменение анодного потенциала со временем после выключения стациоарного тока детально не изучалось. Было, однако, установлено, что одный потенциал после выключения стационарного тока приходит равновесному значению медленнее, чем катодное перенапряжение. увеличением концентрации щелочи время, в течение которого анодый потенциал изменяется до равновесного значения, увеличивается. ем больше анодный потенциал, тем больше время его спада до поенциала обратимого водородного электрода. Ряд явлений [1] заставяет считать, что кривые спада анодного потенциала сильно искажены следствие окисления никеля.

Обсуждение результатов

Изложим вкратце основные результаты, полученные в настояще[й] работе. Для не слишком разбавленных растворов с увеличением ко[н]центрации щелочи в 10 раз перенапряжение падает примерно на 45 mV. В миллинормальном и более разбавленных растворах перенапряжени[е] практически не зависит от концентрации. Вблизи равновесного поте[н]циала перенапряжение линейно зависит от плотности тока. Накло[н] кривых $\eta - i$, $\left(\frac{\partial\eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ увеличивается с уменьшением концентрац[ии] щелочи. В крепких растворах $\left(\frac{\partial\eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ («сопротивление») обратно пр[о]порционально корню квадратному из концентрации щелочи. Начина[я] с $1 \cdot 10^{-2}$ N NaOH, «сопротивление» меньше зависит от концентрации. Произведение $I_0 \cdot \left(\frac{\partial\eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ уменьшается с уменьшением концентраци[и] щелочи.

Емкость электрода по водороду (полученная из кривых спада пере[]напряжения) меньше в начале кривой и больше в конце.

С увеличением концентрации щелочи и исходного перенапряжени[я] емкость увеличивается.

Изложенными результатами, вместе с ранее опубликованными дан[]ными [1, 2], можно воспользоваться для установления механизма пере[]напряжения водорода на никеле.

Легко показать, что ни одна из существующих простейших теори[й] перенапряжения не может объяснить всей совокупности эксперименталь[]ных данных по никелевому электроду.

Так теория, базирующаяся на замедленной десорбции водорода (обозначенная III в работе Луковцева [7]), не объясняет такого важ[]ного экспериментального факта, как зависимость перенапряжения о[т] природы и состава раствора. В этой связи необходимо указать на ра[]боты Плескова [3], Леграна и Левиной [2], которые показали, что перенапряжение водорода на никеле в водных растворах меньше, чем в жидком аммиаке, и больше, чем в спиртовых растворах. Что касается независимости скорости обмена водорода от состава раствора, найден[]ной Гориути и сотр. [6], то, во-первых, она наблюдалась в том интер[]вале концентрации щелочи, где согласно нашим измерениям зависи[]мость перенапряжения от концентрации мала, во-вторых, опыты Леви[]ной [8] по обмену дейтерия и водорода показывают, что зависимость скорости обмена на никеле от состава раствора примерно такая же, как и у перенапряжения.

Эта теория не может объяснить также характера зависимости произведения $I_0 \cdot \left(\frac{\partial\eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$, а также заполнения поверхности электрода от концентрации щелочи. Теория замедленного разряда (IV в [7]), а также теория (V в [7]), принимающая электрохимический путь с[о] сравнимыми скоростями разряда и десорбции, хорошо объясняют пове[]дение никелевого электрода в неслишком разбавленных растворах кислот и щелочей [1], но встречают затруднения в объяснении таких опытных фактов, как:

1) малая зависимость перенапряжения от концентрации в разбавлен[]ных растворах кислот и щелочей;

2) зависимость заполнения поверхности водородом от потенциала и концентрации раствора;

3) зависимость произведения $I_0 \cdot \left(\frac{\partial\eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ от состава раствора.

Теория, принимающая электрохимический путь — с замедленной десорбцией (VI в [7]), также не может истолковать зависимости

олнения от концентрации щелочи. Коэффициент b уравнения Тафеля ı средних заполнениях в 2 раза меньше найденного на опыте.

Теория I [7], если даже считать, что поверхность достаточно заıщена водородом (что дает правильное значение коэффициента b), может объяснить зависимости заполнения поверхности водородом произведения $I_0\left(\frac{\partial\eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ от концентрации щелочи.

Теория II [7] (каталитический путь — скорости разряда и десорбции внимы) хорошо объясняет зависимость заполнения поверхности ородом как от потенциала, так и от концентрации щелочи, но дает ıю зависимость произведения $I_0\cdot\left(\frac{\partial\eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$, а также перенапряжения изи равновесного потенциала, от концентрации щелочи, чем это людается на опыте. Согласно этой теории в более концентрированк растворах перенапряжение не зависит от концентрации щелочи $I_0\cdot\left(\frac{\partial\eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}=\frac{RT}{2F}$, а в разбавленных растворах перенапряжение уменьется с увеличением концентрации щелочи и $I_0\cdot\left(\frac{\partial\eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}=\frac{RT}{F}$.

Предположим теперь, что на никелевом электроде реакция электроического выделения и ионизации водорода идет по двум путям — алитическому и электрохимическому, причем и разряд, и десорбция текают со сравнимыми скоростями.

Это соответствует предположениям, при которых Луковцев [7] вы- общее уравнение. Легко показать, что уравнение, выведенное на овании этих предположений, находится в согласии с опытными данıи.

Уравнение (18) (см. [7]) при больших катодных поляризациях, в ıасии с опытом, дает для коэффициента b уравнения Тафеля знание $\frac{RT}{\alpha F}\ln 10$, где $0<\alpha<1$. Для растворов со сравнительно больми концентрациями получается уравнение *

$$\eta=\frac{2RT}{F}\ln i_k-\frac{RT}{F}\ln[OH']+\text{const}. \qquad (4)$$

Найденное на опыте увеличение перенапряжения на 46 mV при ньшении концентрации щелочи в 10 раз, в неслишком разбавленных творах, согласуется с этим уравнением. Для достаточно разбавленк щелочных растворов, где согласно уравнению (14а) p_k пропорциоьно $[OH']^{1/2}$, перенапряжение дается уравнением:

$$\eta=\frac{2RT}{F}\ln i_k-\frac{RT}{2F}\ln[OH']+\text{const}. \qquad (5)$$

Это уравнение в некоторой степени объясняет малую зависимость енапряжения от концентрации щелочи в слабощелочных растворах.

Поведение никелевого электрода вблизи равновесного потенциала же объясняется этой теорией. Так, в растворах с достаточно больми концентрациями щелочи (см. уравнение (13) [7])

$$i_{k,a}=\pm F\cdot[OH']^{1/2}\cdot\frac{N}{L}\cdot\eta. \qquad (6a)$$

* Как указано в работе Луковцева [7], величина p_k достигает предельного ıения в концентрированных растворах щелочи при меньших перенапряжениях, в слабощелочных растворах.

В слабощелочных растворах

$$i_{1,2} = \pm F \cdot [OH^-]^{x} \cdot \frac{kP}{k - [OH^-] \cdot c} \cdot \eta.$$

Согласно уравнениям (43) и (49) [7], с увеличением концентрации щелочи заполнение поверхности водородом увеличивается при катодных поляризациях и уменьшается при анодных, причем эти уравнения также объясняют зависимость заполнения от потенциала.

Согласно этой теории, произведение $I_t \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ уменьшается с уменьшением концентрации щелочи, что подтверждается опытом. Однако эта теория встречает некоторое затруднение в объяснении малого различия между экстраполированным и истинным токами обмена.

Для объяснения всей совокупности данных по перенапряжению на никеле Фрумкиным был предложен следующий несколько отличный механизм. На поверхности никеля существует два рода участков. На участках первого рода реакция протекает так, что замедленной стадией является разряд иона. На участках второго рода осуществляется рекомбинационный механизм, причем скорость диффузии атомарного водорода с участков первого рода на участки второго рода сравнима со скоростями разряда и десорбции. Если принять, что участков второго рода мало, то тогда в сильно щелочных растворах реакция идет преимущественно на участках первого рода.

В этом случае будут справедливы все уравнения, выведенные для теории замедленного разряда (схема IV) [7]: $\frac{I_t}{i_t} = 1$, а $I_t \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0} = 25$ mV. В слабо щелочных растворах увеличивается роль участков второго рода и, следовательно, перенапряжение начинает менее зависеть от концентрации щелочи.

В этом случае также $\frac{I_t}{i_t} = 1$, а $I_t \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0} = 12.5$ mV. Таким образом, здесь объясняется, с одной стороны, зависимость произведения $I_t \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ от концентрации щелочи, с другой стороны — тот факт, что экстраполированный ток обмена равен истинному току обмена, так как если это равенство осуществляется в двух крайних случаях, то нет оснований полагать, что оно будет существенно нарушаться в промежуточном случае*. Накопление адсорбированного водорода на электроде с повышением перенапряжения в рамках схемы Фрумкина может быть объяснено тем, что на участках первого рода, где медленной стадией является разряд, последующий процесс удаления водорода (десорбция) идет со скоростью, сравнимой со скоростью разряда. Предположение о такого рода неоднородности поверхности находит подтверждение в работе Эйнена и Гуман [10]. Эйнен и Гуман нашли, что приблизительно на 86% участков поверхности никеля теплота активации десорбции равна 18 ÷ 22 kcal, а на 14% участков равна 9 ÷ 10 kcal.

Наличие на никеле неоднородных участков подтверждается также опытами Деборина [11]. Последний измерял переменным током различной частоты емкость и омическую проводимость гладкого никелевого электрода. Полученные результаты свидетельствуют о наличии участков на поверхности никеля с весьма различной скоростью разряда водорода

---

* Эта качественная картина, предложенная Фрумкиным для объяснения равенства экстраполированного и истинного токов обмена, сохраняет свое значение для механизма, в котором принимается, что скорости разряда, каталитической и электрохимической десорбции сравнимы между собой.

і кривых емкости и омической проводимости, с одной стороны, и из-
ение омического компонента с потенциалом — с другой, свидетель-
ует о том, что наблюдаемая неоднородность поверхности не соответ-
ует представлению, согласно которому теплота адсорбции меняется
ейно при переходе от одного участка к другому. Добориным также
о показано, что полученные им данные говорят в пользу того, что
еход водорода с одних участков на другие затруднен.

Таким образом, согласно данным Доборина [11], на никеле не оправды-
тся предположения о быстрой поверхностной диффузии атомов
орода и о характере неоднородности поверхности, сделанные Лукови-
ым [7] при выводе уравнения (15). Анализ экспериментальных дан-
: для никелевого электрода указывает, что ни одна из теорий, по-
енных на предположении о медленности какой-либо одной или двух
дий процесса, не может удовлетворительно объяснить все опытные
ные, полученные в широком интервале изменения плотности тока и
тава электролита. Для объяснения всех фактов приходится считать,
в создании величины перенапряжения играют роль по крайней
е три процесса, каждый из которых, естественно, проявляется в
ом-либо одном, более узком интервале изменения параметров, влия-
их на перенапряжение. На вопрос о том, какие это процессы —
ряд, каталитическая десорбция и электрохимическая десорбция или
ряд, поверхностная диффузия и каталитическая десорбция, — в настоя-
время трудно дать определенный ответ.

Имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные данные бли-
всего отвечают теории Фрумкина, учитывающей на поверхности
ичие участков, на которых разряд и десорбция водорода протекают
различными скоростями. При этом принимается, что диффузия атомов
орода с одного участка на другой затруднена. Однако для более
ного уяснения механизма перенапряжения на никеле желательна
постановка дальнейших опытов, дающих возможность сравнить
ичину экстраполированного тока обмена с истинным, т. е. проверить

аведливость соотношения $\frac{I_0}{i_0} = 1$.

Желательно также получить прямые доказательства наличия на по-
хности никеля участков с различными свойствами, непосредственно
яющими на перенапряжение. Возможно, этого удастся достигнуть,
ример, путем отравления на поверхности никеля некоторых типов
стков. Так, в работе Доборина [11], хотя и показано наличие раз-
ных типов, все же не удалось обнаружить именно группы тех
стков, на которых идет разряд водорода в сравнительно концентри-
анных растворах щелочи, где перенапряжение сильно зависит от
центрации.

В заключение выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за
мание и ценные указания как при проведении работы, так и при
уждении результатов.

Выводы

1. Показано, что в сравнительно крепких растворах NaOH перена-
жение подчиняется уравнению $\eta = a + b \lg i$ и сильно зависит от
центрации, причем форма и расположение катода мало сказываются
экспериментальных результатах.
2. Начиная с миллинормального раствора и при более низких кон-
трациях перенапряжение практически сохраняет постоянное зна-
ие.
3. В области, близкой к равновесному значению потенциала, пере-
ряжение линейно зависит от плотности тока.

4. Наклон кривых $\eta - i, \left(\frac{\partial\eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ („сопротивление") обратно проп[о]
ционален корню квадратному из концентрации щелочи, начиная
$1 \cdot 10^{-2}$ N NaOH, а в более разбавленных растворах зависимость
концентрации делается меньше.

5. Емкость электрода по водороду (полученная из кривых спа[да]
перенапряжения) увеличивается при приближении к равновесному [по]
тенциалу. Емкость растет также с увеличением концентрации щело[чи]
и начального перенапряжения.

6. Рассмотрены различные теории перенапряжения с точки зрен[ия]
их применимости для объяснения полученных опытных результат[ов].
Показано, что ни одна из теорий, построенных на предположении
медленности какой-либо одной или двух стадий процесса, не мож[ет]
удовлетворительно объяснить все опытные данные по никелевому эле[к]
троду, полученные для широкого интервала изменения параметр[ов],
влияющих на перенапряжение.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
31. X. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Луковцев, С. Левина, А. Фрумкин, Журн. физ. хим., **13**, 9[…]
1939.
2. А. Легран и О. Левина, Журн. физ. хим., **14**, 211, 1940.
3. V. Pleskow, Acta Physicochimica URSS., **11**, 305, 1939.
4. I. Horiuti, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res., **37**, 450, 1940.
5. A. Frumkin, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res., **37**, 473, 1940.
6. Okamoto, Horiuti a. Hirota, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. **29**, 2[…]
1936.
7. П. Луковцев, Журн. физ. хим., **21**, 589, 1947; Диссертация, Физ. хим. и[н-т]
им. Карпова, Москва, 1940.
8. С. Левина, Acta physicochimica URSS, **14**, 295, 1941.
9. А. Фрумкин и Н. Аладжалова, Журн. физ. хим., **18**, 493, 19[…]
10. A. Eucken u. W. Husmann, Z. Phys. Chem. (B), **44**, 163, 1939.
11. Г. Деборин, Диссертация, Физ. хим. ин-т им. Карпова, Москва, 1940.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

ОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

В. К. Семенченко и Л. П. Шихобалова

Процесс кристаллизации в высшей степени чувствителен к присутствию месей. Некоторые примеси уже в ничтожных количествах совершенно ают характер и свойства получающегося кристаллического агрегата. более резко это влияние сказывается на степени дисперсности и защих от нее свойствах. Технологи уже давно используют это обстояство. Мы уже неоднократно указывали на возможность объяснения о явления влиянием примеси на поверхностную энергию образующихся сталлов [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Однако в наших предыдущих работах, отноихся к металлам, мы ограничивались только измерениями влияния меси на само поверхностное натяжение Здесь нам удалось изучить яние одних и тех же примесей и на поверхностное натяжение расплавной соли и на ее кристаллизацию и, кроме того, рассмотреть этот ж рос и теоретически. Данные по поверхностному натяжению растворов лавленных солей имеют и самостоятельный интерес. В качестве кта исследования они имеют некоторые преимущества перед металли, главное из которых заключается в их большой химической инертти. Поэтому определение поверхностного натяжения не требует выого вакуума, что значительно упрощает методику. Зато приготовление лфов из солей гораздо труднее, и их изучение дает менее определенные ультаты, чем металлических сплавов.

Методика эксперимента

Для определения поверхностного натяжения расплавленных солей в интервале ператур 315—900° С нами был выбран метод максимального давления при образоии пузырька; теория этого метода была разработана Кантором [7], Фершафельтом и Шредингером [9].

Егер [10] применил его к изучению поверхностного натяжения различных веществ тервале температур от — 80 до + 1650° С. Метод Егера — Кантора состоит в опреении максимального давления, необходимого для выхода пузырька газа через тонкапилляр, опущенный в данную жидкость. Кантор и Шредингер для определения рхностного натяжения дают следующую формулу:

$$\sigma = \frac{rH}{2} - \frac{dr^3}{3} - \frac{d^2r^3}{12H},$$

σ — поверхностное натяжение; r — радиус капилляра; $H = hg\rho$; ρ — плотность ометрической жидкости; g — ускорение силы тяжести; h — высота ртутного стол- d — плотность жидкости.

Прибор Егера нами был значительно упрощен. Для исследований в интервале тематур от 300 до 900° С он состоял: из стальной трубки N (рис. 1), оканчивающейся тиновым капилляром R; поднятие и погружение этого капилляра в исследуемый лав осуществлялось микрометрическим винтом C. Исследуемая соль, помещенная атиновом тигле A, крепленным с головкой прибора B, опускалась в высокотемпе-рную печь; температура расплавленной соли измерялась термопарой PtPt-Rh чностью до 2° С. Необходимое давление создавалось газометром—аспиратором. Для авнивания температуры воздуха и расплава в печь вместе с тиглем помещался бал-. Просушенный воздух, прошедший через хлоркальциевые трубки, устремлялся аллон, где и приобретал температуру расплава, а затем по соединительным труб-поступал в капилляр. Так как при этом методе очень важно соблюдение медленного еления пузырька и поддержание во время измерения постоянной скорости, то между

газометром и прибором устанавливался микрокран, позволявший пропускать возду так, чтобы образование пузырька длилось 30—40 сек. Кроме того, для получения на более точных результатов этим методом большое внимание было уделено пра вильности среза кончика капилляра и наиболее точным измерениям его диаметра Диаметр капилляра измерялся на универсальном микроскопе Цейсса с точность 0,0002 см в четырех направлениях. Средний разме внутреннего диаметра 0,0747 см.

Прибор для определения поверхностного нат жения расплавленных солей при температура 315—500° имел ту же конструкцию, но был выпол нен из тугоплавкого стекла.

Момент соприкосновения кончика капилляра исследуемым расплавом определялся электрически контактом.

Измерения производились следующим образом В расплавленную соль помощью микрометричес винта опускался капилляр до соприкосновения ко чика капилляра с расплавом, после чего погружени фиксировалось. Устанавливая изменения давлени в газометре так, чтобы жидкость в манометре подни малась медленно, и пользуясь микрокраном, дост гали равномерного и медленного поднятия маноме рической жидкости с определенной скоростью. О счет по манометру производился с точностью 0,2 м Измеряя максимальное давление и зная диамет капилляра и температуру, при которой произво лись измерения, мы могли вычислить поверхностн натяжение по формуле (1).

Средняя ошибка в измерении 0,7—1%.

Плотности исследуемых неорганических сол при температуре опыта были взяты из таблиц Егер Плотность уксуснокислого калия при 315° С бы измерена методом гидростатического взвешивани подробно изложенного в работе Егера [10]. Отличи нашего прибора от прибора Егера заключалось в то что поплавок или тело шарообразной формы, которо взвешивалось в расплавленной соли и в воздух было выполнено из стекла, а не из платины, так ка измерения производились при сравнительно низки температурах. Точность измерений данного пр бора можно считать равной 1,5%. В табл. 1 пр водятся измеренные нами плотности, а также резул

Рис. 1

таты, полученные Егером, для азотнокислого натрия.

Исследуемые соли, полученные от Гослаборснабжения и Союзлабoрреактив химически чистые, дважды перекристаллизовывались. Для проверки прибора измер лось поверхностное натяжение чистых солей.

Расчет производился по следующим данным:

Плотность Na_2SO_4 при 900° С	$d = 2{,}061$
Радиус капилляра при 20° С	$r = 0{,}0373$ см
Радиус капилляра при температуре 900° С	$r = 0{,}0376$ см
Манометрическая разность высот	$h = 12{,}22$ см толуола
Поправки на погружение кончика капилляра .	$\frac{-0{,}04 \cdot 2{,}061}{0{,}866} = -0{,}09$ см
Максимальное давление	$12{,}13 \cdot 849{,}5 = 10\,304$ дин.

В формуле (1) члены второй $\frac{dr^2}{3}$ и третий $\frac{d^2r^3}{12H}$ настолько малы, что пользоваты ими в качестве поправки не приходилось; второй член дает изменение поверхностно натяжения на 0,0028, третий — еще меньше. Ошибки по определению радиуса капи ляра и погружения во много раз превышали их.

Экспериментальные результаты

В табл. 2 приведены результаты, полученные нами для чистых соле Na_2SO_4, KCl, $NaNO_3$, и результаты Егера.

Как видно из табл. 5, наши результаты довольно хорошо совпада с результатами Егера.

Затем мы перешли к изучению влияния примесей на поверхностн натяжения, так как по теоретическим воззрениям, положенным в осно

Таблица 1

Соль	C, мол. %	Число измерений	Среднее значение d	Макс. отклонение	Плотность d по данным Егера	t, °C
$NaNO_3$	—	3	1,908	0,002	1,904	315
CH_3COOK	—	3	1,383	0,008	—	315
$NaNO_3 + CH_3COOK$	8,6	2	1,861	0,002	—	315

Таблица 2

Соль	t, °C	Наибольшее давление		Плотность расплава d	σ, эрг/см²
		в мм Hg при 0 °C	в динах		
Наши результаты					
SO_4	900	7,72	10 304	2,061	193,7
. . . .	799	3,88	5 175	1,509	97,1
O_3	321	4,87	6 495	1,900	121,1
Результаты Егера					
SO_4	900	6,285	8 379	2,061	194,8
. . . .	799	3,015	4 019	1,509	95,8
O_3	321	3,580	4 773	1,900	119,7

оты, на кристаллизацию влияют главным образом вещества, изме-ощие поверхностные натяжения кристалла. В первой части работы нтервале температур 315—500° С удалось получить резко выраженное яние при пользовании в качее прибавки к $NaNO_3$ калиевых ей уксусной (CH_3CO_2K) и проновой ($C_2H_5CO_2K$) кислот.

Опыты с $C_2H_5CO_2K$ показали, эта соль влияет на поверхноое натяжение $NaNO_3$ гораздо ьнее, чем CH_3CO_2K (рис. 2). ким образом, было произведено следование поверхностного нажения систем

$$NaNO_3 + CH_3CO_2K$$

$$NaNO_3 + C_2H_5CO_2K$$

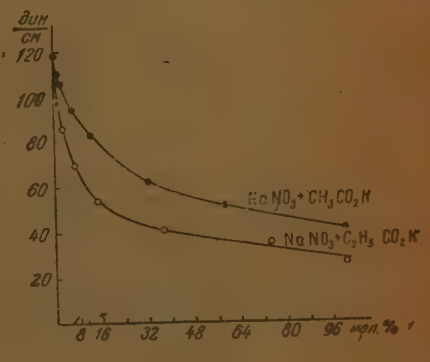


Рис. 2

и различных соотношениях комнентов от 0 до 100%. Отметим, о признаков разложения органических солей при данной температуре не наблюдалось. Кроме того, в честве примесей мы брали KCl, NaCl, NaJ, NaF. Полученные результы приведены в табл. 3. Изменение поверхностного натяжения $NaNO_3$, званное прибавками этих солей даже в больших количествах (30%), настолько малы, что, как видно из табл. 3, их можно отнести скорее за счет ибок опыта (точность измерений равна 0,5—1%, т. е. 1—2 дины), чем за ет реального действия прибавок. Далее мы занялись поисками системы

из двух неорганических солей, где влияние добавки на поверхностное на-тяжение было бы выражено достаточно ярко.

Для этого была выбрана соль Na_2SO_4, обладающая довольно высоки[м] поверхностным натяжением, на которой влияние примесей должно быт[ь] выражено более резко. В ка-честве примесей были испыта-ны KCl, KBr, KJ. Получен-ные результаты даны на рис. 3 и в табл. 4. Мы види[м], что поверхностная актив-ность примесей увеличи-вается от Cl к J. В табл. 5 мы даем предельные значени[я] $G_0 = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial C}\right)_{C\to 0}$ и величин[ы] обобщенных моментов, яв-ляющихся удобной энергети-ческой характеристикой ио-нов и равных отношению за-рядов иона к его радиусу. В табл. 5 приведены такж[е] m_k катиона и m_a аниона. Предельные значения поверх-ностной активности оказалис[ь] равными 44 для CH_3CO_2K и 118 для $C_2H_5CO_2K$. Они поч-ти вдвое превышают значе-ния активности аналогичны[х] кислот на воде (для $C_2H_5CO_2H$ при 20°, $G = 45$).

Таблица 3

Соль	Мол. %	$\sigma, \frac{\text{дин}}{\text{см}}$	t, °C
$NaNO_3$	—	119,0	315
	—	110,4	470
	—	107,5	560
$NaNO_3 + NaF$	18	108,3	560
$NaNO_3 + NaCl$	13	110,1	470
$NaNO_3 + NaJ$	6	119,1	312
$NaNO_3 + KCl$	21	109,1	470
	63	109,1	
$NaNO_3 + CH_3CO_2K$	0,86	110,4	315
	1,72	106,4	
	4,30	94,9	
	8,60	83,6	
	21,50	62,7	
	43,00	51,5	
CH_3CO_2K	—	42,0	
$NaNO_3 + C_2H_5CO_2K$	0,77	97,8	
	1,55	86,1	
	3,88	70,3	
	7,77	54,8	
	19,42	41,7	
	38,85	35,7	
$C_2H_5CO_2K$	—	25,6	

Полученные нами данные по поверхностному натяжению раствор[ов] солей друг в друге легко могут быть объяснены с точки зрения молеку-лярной теории поверхностных явлений, развитой одним из авторов [11, 12]. Поверхностная активность определяется по этой теории уравнение[м]

$$\left.\begin{aligned} G &= RT\delta\,\frac{\left(e^{\gamma(m_0-m)}-1\right)\left(1-V_mC\right)}{1+\left(e^{\gamma(m_0-m)}-1\right)V_mC}, \\ G_{c\to 0} &= RT\delta\left(e^{\gamma(m_0-m)}-1\right); \end{aligned}\right\} \quad (3.1)$$

здесь δ — толщина поверхностного слоя; V_m — молекулярный объе[м] растворенного вещества; γ — некоторая постоянная, зависящая от темпе-ратуры и растворителя; m и m_0 — так называемые обобщенные момент[ы] молекул растворенного вещества и растворителя, для сферических ионо[в] равные отношению их заряда к радиусу, c — концентрация в м/л.

Для растворов KCl, KBr, KJ в Na_2SO_4 менялись только анионы, связанные с K; так как все они одновалентны, то их обобщенные моменты, как показывает табл. 5, уменьшались в порядке: Cl > Br > J; поверхностные же активности их G возрастали в той же последо-вательности (табл. 5). Обобщенные моменты сложных анионов органи-ческих кислот так просто не вычисляются, но ясно, что объем аниона $C_2H_5CO_2$ больше, чем аниона CH_3CO_2; поэтому поверхностная активност[ь] первого должна быть больше активности второго, что и наблюдаетс[я] на самом деле. Если, пользуясь уравнением Гиббса

$$-\frac{\partial\sigma}{\partial C} = \frac{RT}{C}\cdot\Gamma,$$

числить адсорбцию Г, то, как показывают рис. 4 (на котором показаны орбция KJ на Na_2SO_4 и CH_2CO_2K, $C_2H_5CO_2K$ на Na_2NO_3 в зависимости концентрации) и табл. 6, адсорбция проходит через максимум, положение которого смещается в сторону малых концентраций при наличии поверхностной активности, или определяющей величины $m_0 - m$. Этот результат также объясняется на-

Таблица 4

оль	t, °C	Мол. %	σ, дин/см
SO_4	900	—	192,6
SO_4 + KJ .	900	2	187,6
	—	5	177,3
	—	10	157,5
	—	25	127,3
	—	50	100,8
. . . . . .	900	—	72,7
SO_4 + KBr	900	5	180,9
	—	25	140,5
	—	50	115,6
. . . . .	900	—	81,0
SO_4 + KCl	900	5	183,0
	—	25	153,5
	—	50	129,3
. . . . . .	900	—	92,0

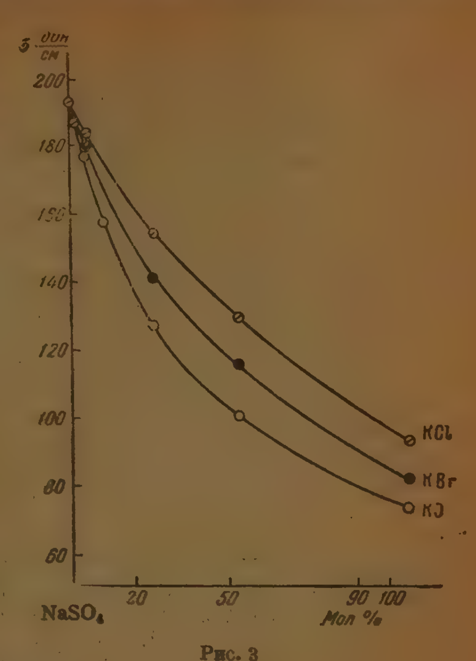


Рис. 3

теорией, дающей для Г уравнение

$$\Gamma = C \cdot \frac{\delta\left(e^{\gamma(m_0 - m)} - 1\right)(1 - V_m C)}{1 + \left(e^{\gamma(m_0 - m)} - 1\right) V_m C}, \tag{3.2}$$

Таблица 5

Соль	G	$m_k \cdot 10^8$	$m_a \cdot 10^8$
KJ	24,2	3,586	2,211
KBr	14,8	3,586	2,432
KCl	12,0	3,586	2,634

уда для концентрации $C_э$, соответствующей максимуму, находим

$$C_э = \frac{1}{V_m\left(e^{\frac{\gamma}{2}(m_0 - m)} - 1\right)}, \tag{3.3}$$

$$\gamma(m_0 - m) = 2\ln\left(1 + \frac{1}{C_э V_m}\right) > 0. \tag{3.4}$$

Уравнение (3.3) показывает, что $C_э$ должно уменьшаться при росте ности $\gamma(m_0 - m)$, что и наблюдается в действительности. Кроме того, уравнения (3.4) следует, что максимум возможен только при $m_0 > m$,

т. е. при положительной адсорбции, и что $\gamma(m_0 - m)$ может быть опре лено по $C_э$ и V_m.

Для неорганических солей G оказывается сравнительно небольш слабее выражено их влияние на кристаллизацию.

Влияние примесей на кристаллизацию

Для подтверждения параллелизма между влиянием примесей на верхностное натяжение и кристаллизацию были произведены определен влияния тех же примесей на кристаллизацию $NaNO_3$ и Na_2SO_4. Криста лизация из расплавов чистой со $NaNO_3$ с прибавками органическ и неорганических солей произ дилась в пробирках. В одну пробирок загружалась чистая со $NaNO_3$, в другую вводился азот кислый натрий с прибавлени для каждого отдельного опыта 1 и 5% мол. CH_3CO_2K, $C_2H_5CO_2$ KCl, NaCl, NaF. Обе пробир помещались в печь. Температу печи измерялась термопарой. Кр сталлизация чистой соли Na_2S а также с примесями KCl, K KJ, производилась в фарфоров тиглях. Тигель с чистой сол (Na_2SO_4), а также с добавками мещался в тигельную печь, тем ратура печи доводилась до те пературы плавления, а затем степенно понижалась. Понижен температуры печи регистрировалось термопарой; все опыты по криста лизации производились в равных температурных условиях.

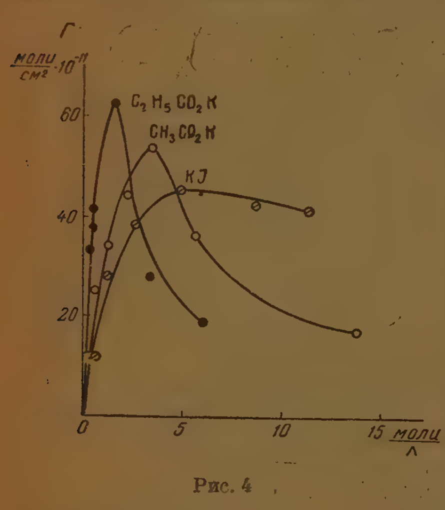


Рис. 4

Неорганические соли, мало влиявшие на поверхностное натяжен $NaNO_3$, даже в больших концентрациях (табл. 3) мало влияли и на к сталлизацию его; характер и размеры кристаллов почти не менялис Наоборот, поверхностно-активные примеси (CH_3CO_2K и $C_2H_5CO_2K$) д ствовали весьма сильно в том отношении, что степень дисперсности лучающихся кристаллических агрегатов была несравненно выше, у чистой $NaNO_3$. Это подтверждается также и результатами микроско ческого исследования препаратов $NaNO_3$ с различным содержани CH_3CO_2K и $C_2H_5CO_2K$, произведенного Л. И. Корчемкиным. Прилага протокол этого исследования, также подтверждающего высказанное на предположение о параллелизме между влиянием на поверхностное на жение и кристаллизацию.

Микроскопическая характеристика препаратов, полученных спл лением $NaNO_3$ с CH_3CO_2K, $C_2H_5CO_2K$ и Na_2SO_4 с KJ, такова:

П р е п а р а т № 1. $NaNO_3 + 1\%$ CH_3CO_2K. Под микроско основная масса препарата представляется состоящей из кристалл $NaNO_3$ (оптически одноосен и отрицателен). Кристаллов CH_3CO_2K обнаружено.

П р е п а р а т № 2. $NaNO_3 + 5\%$ CH_3CO_2K. Основная масса сост из весьма мелких бесформенных округлых кристалликов, часто ср шихся в дендриты в виде елочек; отдельные кристаллики, образую дендриты, иногда так малы, что скопление их дает неясную картину у сания при вращении столика микроскопа. Средний размер кристалли 0,02—0,03 мм. В небольшом количестве в препарате можно видеть зе $NaNO_3$

Таблица 6

Соль	$C, \frac{моль}{л}$	$\Gamma \cdot 10^{11} \frac{г\text{-}мол.}{см^2}$	t, °C
$NaNO_3 + CH_3CO_2K$	0,095	9	315
	0,240	12	
	0,665	27	
	1,395	34	
	2,275	46	
	3,500	53	
	5,950	36	
	10,700	21	
$NaNO_3 + C_2H_5CO_2K$	0,085	21	315
	0,255	35	
	0,600	37	
	1,150	41	
	1,575	62	
	2,930	27	
	5,985	19	
$Na_2SO_4 + KJ$	0,485	12	900
	1,065	28	
	2,480	38	
	5,280	45	
	8,730	42	
	11,680	41	

Препарат № 3. В препарате можно различить наличие большого ичества кристаллов $NaNO_3$; имеются ли также кристаллы $C_2H_5CO_2K$, ановить не удалось.

Препарат № 4. $NaNO_3$ + 2% $C_2H_5CO_2K$. В препарате можно ичить небольшое количество зерен $NaNO_3$; главная масса его сот из зерен, напоминающих неправильные скопления дендритов. и в препарате № 2, кристаллики, образующие дендриты, настолько кп, что они не дают отчетливой картины угасания; скопления же их цают впечатление агрегатной поляризации. Средний размер кристаллов 0,02—0,03 мм. $C_2H_5CO_2K$, повидимому, действует сильнее на $NaNO_3$, CH_3CO_2K.

Препарат № 5. Na_2SO_4 + 2% KJ. В сплаве Na_2SO_4 + 2% KJ но наблюдать чистые кристаллы, подобно кристаллам Na_2SO_4, но ительно меньших размеров и по своим очертаниям напоминающие пные дендритные формы. Эти сравнительно большие кристаллы мени на своей границе окружены более мелкими кристаллами, величина рых достигает 0,08—0,17 мм. Контур мелких кристаллов обнаружися вполне отчетливо по угасанию зерен при вращении столика микопа.

Препарат № 6. Na_2SO_4 + 10% KJ. При содержании KJ в коливе 10% величина кристаллов еще более уменьшается и сростки мелких н, как и в первом случае, напоминают крупные дендритные формы.

Об истолковании влияния примесей на кристаллизацию*

работе одного из авторов [13] был рассмотрен вопрос о влиянии есей на размеры и форму кристалла. Для отношения растворимостей кристаллов равных объемов в присутствии примесей и без нее была учена следующая формула:

$$=(1-V_1'C_1')\, e^{\frac{2V_{0k}}{RT}}\left(\frac{\sigma_i}{l_i}-\frac{\sigma_{0i}}{l_{0i}}\right)=(1-V_1'C_1')\, e^{\frac{2V_{0k}}{3RT}\left(\frac{\sum \sigma_i S_i}{V_1}-\frac{\sum \sigma_{0i} S_{0i}}{V_0}\right)}; \qquad (5.1)$$

* За содержание этого раздела ответственен только В. К. Семенченко.

здесь C'' — концентрация вещества кристалла в растворе или па[р]
в присутствии, а C_0''—в отсутствии примеси; C_1— концентрация примес[и]
в кристалле; V_{0k} и V_1'— молярные объемы основного вещества и примес[и];
σ_i и σ_{0i} — величины, аналогичные поверхностному натяжению для i-
грани в присутствии и в отсутствии примеси; S_i и S_0— площади соотве[т]-
ствующих граней; V и V_0— соответствующие объемы.

Формула (5.1) может быть применена и к случаю образования в пр[и]-
сутствии примеси двух кристаллов различных размеров, находящих[ся]
в равновесии с раствором одной и той же концентрации. Тогда C'' и C
будут равны, и мы получим

$$1=(1-V_1'C_1')\,e^{\frac{2V_{0k}}{RT}\left(\frac{\sigma_i}{l_i}-\frac{\sigma_{0i}}{l_{0i}}\right)}=(1-V_1'C_1')\,e^{\frac{2V_{0k}}{3RT}\left(\frac{\Sigma\sigma_i S_i}{V_1}-\frac{\Sigma\sigma_{0i}S_{0i}}{V_0}\right)} \qquad (5.$$

или, логарифмируя,

$$\ln(1-V_1'C_1')+\frac{2V_{0k}}{RT}\left(\frac{\sigma_i}{l_i}-\frac{\sigma_{0i}}{l_{0i}}\right)=$$

$$=\ln(1-V_1'C_1')+\frac{2V_{0k}}{RT}\left(\frac{\Sigma\sigma_i S_i}{V_1}-\frac{\Sigma\sigma_{0i}S_{0i}}{V_0}\right)=0. \qquad (5.1$$

Решая эти уравнения или относительно l_i или относительно V_0, м[ы]
получим, вводя объемную $\frac{1}{V_s}=D_v$ или линейную $l_i=D_l$ степени ди[с]-
персности:

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{V}&=D_v=\left[D_{0v}\sum S_{i0}\sigma_{i0}-\frac{3RT}{2V_0}\ln(1-V_1'C_1')\right]\frac{1}{\Sigma S_i\sigma_i},\\ \frac{1}{l_i}&=D_l=\frac{1}{\sigma_i}\left[\sigma_{i0}D_{0l}-\frac{RT}{2V_{0k}}\ln(1-V_1'C_1')\right].\end{aligned}\right\} \qquad (5$$

Так как $\ln(1-V_1'C_1')$ всегда отрицателен, то ясно, что соглас[но]
(5.2) уменьшение σ_i должно повлечь за собою увеличение степени ди[с]-
персности, так как D_{0v} и D_{0l}, V_{0k} постоянны. Это видно еще ясн[ее],
если продифференцировать D_0 и D_l по C_1':

$$\left.\begin{aligned}\frac{dD_v}{dC_1}&=-\left[D_{0v}\sum\sigma_{i0}S_{i0}-\frac{3RT}{2V_0}\ln(1-V_1'C_1')\right]\cdot\\ &\cdot\frac{1}{(\Sigma S_i\sigma_i)^2}\sum S\frac{\partial\sigma_i}{\partial C_1'}+\frac{3RT}{2V_0\Sigma S\sigma_i}\,\frac{V_1'}{(1-V_1'C_1')},\end{aligned}\right\} \qquad (5$$

$$\frac{dD_l}{dC_1}=-\left[D_{0l}\sigma_{i0}-\frac{RT}{2V_{0k}}\ln(1-V_1'C_1')\right]\frac{1}{\sigma_i^2}\,\frac{\partial\sigma_i}{\partial C_i}+\frac{RT}{2V_{0k}\sigma_i}\,\frac{V_1}{(1-V_1'C_1')}.$$

Первые члены этих формул положительны при $\frac{\partial\sigma_i}{\partial C_i}<0$, вторые вс[ег]-
да положительны. Замечая, что по уравнению Гиббса

$$-\frac{\partial\sigma_i}{\partial C}=\frac{RT}{C}\cdot\Gamma$$

(где Γ_i адсорбция), имеем

$$\frac{dD_v}{dC_1} = \left[D_{0v} \sum S_{i0}\,\sigma_{i0} - \frac{3RT}{2V_{0k}} \ln(1 - V_1 C_1') \right] \cdot$$

$$\cdot \frac{RT}{C(\Sigma S_i \sigma_i)^2} \sum S_i \Gamma_i + \frac{3RT}{2V_0 \Sigma S_i \sigma_i} \frac{V_1'}{(1 - V_1' C_1')}, \qquad (5.4)$$

$$\frac{l}{l} = \left[\sigma_{i0} D_0 - \frac{RT}{2V_{0k}} \ln(1 - V_1' C_1') \right] \frac{1}{\sigma_i^2} \frac{RT}{C} \Gamma_i + \frac{3RT}{2V_{0k}\sigma_i} \cdot \frac{\overline{V}_1'}{(1 - V_1' C_1')}.$$

Из (5.3) и (5.4) следует, что при $\frac{\partial \sigma_i}{\partial C_1} < 0$ $\Gamma_i > 0$, т. е. если при-
сь поверхностно-активна на грани раздела кристалл—расплав, рас-
ор или пар, она будет повышать степень дисперсности. Случай
> 0, $\Gamma_i < 0$ не так определенен, так как значение второго члена всегда
ложительно, однако ясно, что он может играть роль только при малых
и больших C_1, т. е. в тех случаях, когда второй компонент уже
льзя рассматривать как примесь.

Если воспользоваться для Γ_i его выражением (3.2) как функции
общенных моментов, то из (5.4) и (3.2) получим

$$\left.\begin{aligned}
\frac{dD_v}{dC_1} &= \left[D_{0v} \sum S_{i0}\,\sigma_{i0} - \frac{3RT}{2V_{0k}} \ln(1 - V_1' C_1') \right] \cdot \\
&\cdot \frac{RT\delta\, \Sigma S_i \left(e^{\gamma_i (m_0 - m_i)} - 1\right)(1 - V_1' C_1')}{\Sigma (S_i \sigma_i)^2 \left[1 + \left(e^{\gamma (m_0 - m_i)} - 1\right) V_1' C_1'\right]} + \frac{3RTV_1'}{2V_{0k} \Sigma S_i \sigma_i (1 - V_1' C_1')}; \\
\frac{dD_l}{dC_1} &= \left[\sigma_{i0} D_0 - \frac{RT}{2V_{0k}} \ln(1 - V_1' C_1') \right] \frac{1}{\sigma_i^2} \cdot \\
&\cdot \frac{RT\delta \left(e^{\gamma_i (m_0 - m_i)} - 1\right)(1 - V_1' C_1')}{1 + \left(e^{\gamma (m_0 - m_i)} - 1\right) V_1' C_1'} + \frac{3RTV_1'}{2V_{0k}\sigma_i (1 - V_1' C_1')}.
\end{aligned}\right\} \qquad (5.5)$$

Поскольку сама адсорбция, как мы уже говорили в разделе 2, про-
дит через максимум, лежащий для сильно поверхностно-активных
ществ в области малых концентраций, диспергирующее действие при-
сей также должно быстро расти вначале, приближаясь затем к неко-
рому пределу (в силу уменьшения Г, которое, однако, всегда положитель-
). По некоторым данным по модифицированию металлов малыми при-
сями, это действительно наблюдается. Таким образом, можно утвер-
дать, что уравнения (5.2) и (5.5) позволяют правильно истолковать
блюденные нами явления.

Выводы

1. Методом Кантора—Егера определено поверхностное натяжение
створов NaF, NaCl, NaJ, KCl, $C_2H_5CO_2K$, CH_3CO_2K в расплавленной
NO_3 при температурах от 315 до 560° С и при различных концен-
ациях, а также чистых CH_3CO_2K и $C_2H_5CO_2K$ и KJ, KBr, KCl в Na_2SO_4
и температуре 900° С.

2. В отношении действия на поверхностное натяжение поверхностно-
тивными на $NaNO_3$ оказались CH_5CO_2K и $C_2H_5CO_2K$, а на Na_2SO_4—

KJ, KBr, KCl. Согласно с теоретическими представлениями активност росла при уменьшении обобщенного момента ионов растворенной соли Для поверхностно-активных солей адсорбция проходила через максимум соответствующая которому концентрация уменьшалась при уменьшени обобщенного момента.

3. Было изучено влияние тех же примесей на кристаллизацию $NaNO$ и Na_2SO_4. Визуальные наблюдения и просмотр шлифов показали, чт влияние на кристаллизацию, выражающееся главным образом в повы шении степени дисперсности, растет параллельно поверхностной актив ности данной примеси. Наиболее сильно влияли соли органических ки слот.— наиболее активные в отношении влияния на поверхностное на тяжение.

4. Для теоретического объяснения влияния солей выведена формула определяющая зависимость растворимости кристалла от концентраци примеси, размеров кристалла и его поверхностной энергии. Анализ след ствий, вытекающих из нее, показывает, что размеры кристаллов должны уменьшаться при введении примесей, уменьшающих свободную поверх ностную энергию кристалла.

Московский государственный
университет
им. Ломоносова
Лаборатория физики растворов

Поступила
10.XI.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенченко, Беринг и Покровский, Журн. колл. хим., 1, № 3, 1935.
2. Семенченко, Acta Physicochimica URSS 4, 695, 1936.
3. Семенченко, Журн. хим. физ. 7, 502, 1936.
4. Семенченко, Цветные металлы, 11, 6, 92, 1936.
5. Семенченко и Покровский, Успехи химии, 5, 777, 945, 1937.
6. Семенченко, Модифицирование металлов как физико-химический процесс (статья в сборнике «Модифицирование чугуна»). 1942.
7. Cantor, Ann. Phys. 47, 399, 1892.
8. Verschaffelt, Versl. Kinink. Akad. Wetench. 27, 208, 1908.
9. Schrödinger, Ann. d. Phys. 46, 413, 1915.
10. Jäger, Z. anorg. Chemie 101, 1917.
11. Семенченко, Журн. физ. хим. 3, 285, 1932.
12. Семенченко, Успехи химии, 3, 710, 1934.
13. Семенченко, Журн. физ. хим., 19, 350, 1945.

НЕЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО СГУЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ СОБСТВЕННЫХ КОЛЕБАНИЙ ОТ ФОРМЫ ТЕЛА

А. Х. Брегер

В предыдущих работах [1, 2] было показано, что при решении задачи суммировании энергии собственных колебаний ограниченного тела іяется весьма существенным рассмотрение роли поверхности тела.

Ранее такое суммирование производилось без учета влияния краевых ювий [3, 4, 5, 6]. Нами [1, 2] было показано, что учет эффекта, обу->вленного поверхностью тела, приводит к вычислению поверхностного щения (в понимании этого термина в смысле Гиббса) энергии собствен-х колебаний. Для электронного газа [1] это сгущение правильно пе-цает основные черты поверхностного натяжения металлов порядок личины и зависимость его от плотности электронного газа. Для акусти-ких колебаний такой расчет приводит к вычислению зависимости плоемкости дисперсных тел [2] и поверхностного натяжения твердых [7, 8] от температуры. Наконец, поверхностное сгущение энергии ктромагнитных колебаний связано с поверхностным натяжением лучения.

В предыдущих работах суммирование энергии собственных колебаний оизводилось нами для тела, имеющего форму куба. Вопрос о зависимо-полученного эффекта поверхностного сгущения от формы тела в этих ботах не рассматривался.

Доказательство независимости основного (в выражении для сум-оной энергии) члена, пропорционального объему тела, от формы тела ло дано в общем виде Вейлем [9]. Рассмотрение вопроса о зависи-сти величины поверхностного сгущения от формы тела представ-ет особый интерес по следующим причинам. Как было показано 2], основной эффект * обусловлен тем, что в решетке квантовых сел, определяющих разрешенные частоты колебаний куба, нужно бросить (в случае электронного газа) или точно учесть (в случае устических колебаний) точки, лежащие на координатных плоско-іх и соответствующие, следовательно, нулевым значениям кван-ых чисел. Ввиду того что построение решетки чисел существенно язано с рассматриваемой формой тела (куб), вопрос о зависимости фекта от формы тела приобретает большое значение. Кроме того, рас-отрение этого вопроса представляется нам важным и потому, что в по-явившихся недавно работах Губанова [10] и Френкеля и Губанова [8] держится ошибочное решение аналогичной задачи.

В первой части настоящей статьи дано решение одной из упомянутых дач — вычисление энергии электронного газа для тела, имеющего рму шара, и показано, что в этом случае результат полностью совпадает полученным ранее [1] для кубического тела.

Во второй части статьи кратко рассмотрены цитированные работы енкеля и Губанова.

I

Соответственно принятой нами модели металла Зоммерфельда, разре-нные значения энергии электронов в металлическом шаре могут быть йдены в результате решения уравнения Шредингера:

* В дальнейшем мы будем называть этот эффект «эффектом нулевых квантовых сел».

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\Psi = 0.$$

Как и раньше [1], мы считаем, что потенциальная энергия вне метал настолько велика по сравнению с таковой внутри металла, что проникн вением электронного облака за пределы сферы можно пренебречь. Так образом, в этой модели двойной слой отсутствует. Поле внутри сфе можно рассматривать как самосогласованное поле.

В соответствии с вышесказанным краевое условие может бы записано в виде

$$[\Psi(r, \theta, \varphi)]_{r=a} = 0,$$

где a — радиус шара, r, θ φ — сферические координаты.

Определив разрешенные уровни энергии E_i, мы (учитывая принц Паули) найдем энергию электронного газа E_N в результате вычислен суммы

$$E_N = 2\sum E_i.$$

Суммирование (3) производится по $\frac{N^3}{2}$ найнизшим уровням энерг (N^3— общее число электронов в шаре).

Известно [11], что общее решение волнового уравнения (1 в сфе ческих координатах может быть записано в виде:

$$r\Psi = \sum_n A_n \varphi_n(\alpha r) S_n(\theta, \varphi),$$

где A_n— произвольные постоянные; $\varphi_n(\alpha r)$— обычные функции Бессе с индексом $n+\frac{1}{2}$ и аргументом α_r, умноженные на $\left(\frac{\pi\alpha r}{2}\right)^{1/2}$; $S_n(\theta,\varphi)$—n- поверхностная сферическая функция; $\alpha^2\Delta = \frac{8\pi^2 mE}{h^2}$.

Краевое условие (2) выполняется если α определено так, что

$$\varphi_n(\alpha a) = 0.$$

Приняв, следуя Дебаю [3], асимптотическое выражение для функц Бесселя (12), отвечающее большим значениям n мы получим вмес уравнения (5) следующее уравнение:

$$\cos[\tau] = 0,$$

где

$$[\tau] = x(\sin\tau - \tau\cos\tau) - \frac{\pi}{4},$$

$$\cos\tau = \frac{n+\frac{1}{2}}{x},$$

$$x = \alpha a.$$

Таким образом, корни уравнения (6) передают разрешенные уров энергии. Для суммирования энергии всех разрешенных уровней дост точно определить число корней (т. е. число разрешенных уровней), жащих между значениями энергии $E = 0$ и $E = E_m$ * (E_m — максима ное значение энергии).

---

* Решение этой задачи аналогично решению Дебая [3] для случая продольн колебаний.

Значению E_m отвечает $x_0 = \frac{2\pi\sqrt{2mE_m}}{h} a$ и некоторое значение $\tau = \tau_0$. ким образом, задача сводится к определению числа корней уравнения в интервале $\tau = 0$ и $\tau = \tau_0$, что соответствует интервалу значений $[\tau]$ $-\frac{\pi}{4}$ до $[\tau_0]$.

Число корней Z_n в этом интервале может быть определено следующим разом. Первый корень уравнения (6), очевидно, лежит при $[\tau] = \frac{\pi}{2}$. этому задача сводится к определению числа корней в интервале значений от $\frac{\pi}{2}$ до $[\tau_0]$. Нетрудно видеть, что выражение

$$\frac{[\tau_0] - \frac{\pi}{2}}{\pi}$$

дет всегда давать преуменьшенное, а выражение

$$\frac{[\tau_0] - \frac{\pi}{2}}{\pi} + 1$$

преувеличенное число корней.

Легко показать, что наилучшим приближением в рассматриваемой ученной формуле, отвечающим точности принятого в дальнейшем иближения, является

$$Z_n = \frac{[\tau_0] - \frac{\pi}{2}}{\pi} + \frac{1}{2} = \frac{[\tau_0]}{\pi}. \tag{10}$$

Интересно, что уравнение (10) совпадает с уравнением (64) в работе бая [3]. Дебай не рассматривал двух элиминировавшихся в нашем воде членов, поскольку он интересовался лишь эффектом, пропорцио-льным объему тела. Однако его результат оказывается правильным в нашем приближении.

Ввиду того что каждая сферическая функция вырождена $(2n+1)$ з, общее число разрешенных уравнений Z_N определится по уравнению

$$Z_N = \sum_n (2n+1) Z_n. \tag{11}$$

Вводя (10) в (11), получим

$$Z_N = \sum_n (2n+1) \frac{[\tau_0]}{\pi}. \tag{12}$$

В нашем приближении в уравнении (12) нельзя пренебрегать единицей сравнению с $2n$, как это сделано в соответствующем месте вывода бая.

Из уравнения (8) находим

$$n = x \cdot \cos\tau - \frac{1}{2}. \tag{13}$$

Если ввести это значение n в (12), то получим

$$Z_N = \frac{2x}{\pi} \sum_n \cos\tau\,[\tau_0]. \tag{14}$$

Вводя значение $[\tau_0]$ из (7) в (14), учитывая уравнение (8) и соотношение

$$1 = \Delta n = -x \cdot \sin\tau_0\, \Delta\tau_0, \tag{15}$$

получим, переходя от суммирования к интегрированию,

$$Z_N = -\frac{2x^3}{\pi}\int\limits_{\pi/2}^{0}\cos^2\tau_0(\operatorname{tg}\tau_0 - \tau_0)\cdot\sin\tau_0\,d\tau_0 + \frac{x^2}{2}\int\limits_{\pi/2}^{0}\cos\tau_0\sin\tau_0\,d\tau_0. \quad (16$$

Существенно отметить, что в этом выводе нельзя пренебрегать $\frac{1}{2}$ в урав-нении (13) по сравнению с n, как это делает Дебай.

Уравнение (16) после интегрирования приводится к виду

$$Z_N = \frac{2x^3}{9\pi} - \frac{x^2}{4}. \quad (16$$

Вводя

$$\beta = \frac{2\sqrt{2m}\,\pi a}{h} = x\cdot E^{-1/2}, \quad (17$$

получим

$$Z_N = \frac{2\beta^3}{9\pi}E^{3/2} - \frac{\beta^2}{4}E. \quad (18$$

Дифференцирование уравнения (18) приводит к уравнению, опреде-ляющему число разрешенных уровней в интервале от E до $E + dE$,

$$dZ_N = \frac{\beta^3}{3\pi}E^{1/2}dE - \frac{\beta^2}{4}dE. \quad (19$$

Уравнение (3) может быть записано в виде

$$E_N = 2\int\limits_0^{E_m} E_n\,dZ. \quad (20$$

Для определения E_m воспользуемся тем, что общее число разрешенны уровней равно $\frac{N^3}{2}$, т. е.

$$\frac{2\beta^3}{9\pi}E_m^{3/2} - \frac{\beta^2}{4}E_m = \frac{N^3}{2}. \quad (2$$

Решение уравнения (21) дает

$$E_m = \frac{3\gamma}{\beta^2}(N^2 + \gamma N), \quad (2$$

где

$$\gamma = \frac{1}{2}\left(\frac{3\pi^2}{2}\right)^{1/3}. \quad (23$$

Вводя (21) и (22) в (20) и интегрируя, получим после элементарны преобразований (отбрасывая члены порядка N^3 и ниже)

$$E_N = \frac{b^5\pi h^2}{40m\Delta^5}V + \frac{b^4\pi h^2}{128m\Delta^4}S, \quad (2$$

где

$$V = \frac{4}{3}\pi a^3, \quad S = 4\pi a^2, \quad b = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}, \quad \Delta = \frac{V^{1/3}}{N}.$$

Уравнение (24) полностью совпадает с уравнением (7), выведенны в нашей работе [1]. Такое согласие весьма интересно, поскольку в перво

оте [1] поверхностное сгущение было получено, как уже упоминалось, счет «эффекта нулевых квантовых чисел», в настоящей же работе ое же поверхностное сгущение возникло естественно, в результате огого решения волнового уравнения с соответствующими краевыми овиями, проведенного с нужной степенью точности.

Вычисление поверхностного сгущения энергии акустических колеий шара по методу, изложенному в настоящей работе, приводит к реьтату, полностью совпадающему с результатами расчетов (отдельно продольных и поперечных колебаний), проведенных нами для тела, ющего форму куба, при условии точного учета числа точек в простран- квантовых чисел по методу, изложенному ранее [1, 2].

Строго говоря, согласие расчетов для куба и шара не может служить цим доказательством независимости поверхностного сгущения от формы а. Однако такое согласие делает утверждение о независимости весьма оятным.

II

В работах Губанова [10] и Френкеля и Губанова [8] рассматривается ение задачи о вычислении энергии акустических колебаний для шара ля прямоугольной пластины с учетом влияния поверхности; указан- авторы при решении этих двух задач получили одинаковые резуль- и пришли к выводу о независимости поверхностного эффекта от формы а. Однако при рассмотрении прямоугольной пластины [8] основной фект нулевых квантовых чисел» этими авторами не был замечен. ажем, что значение этого эффекта следует, например, из того, для случая электронного газа он является вообще единственным еделяющим поверхностное натяжение металлов.

При рассмотрении решения для шара в статье Губанова [10] также ущена ошибка, благодаря чему упомянутый эффект и в этой работе был учтен. При определении числа корней уравнения (6) вместо нао уравнения (10) Губанов принял

$$Z_n = \frac{[\tau_0] + \frac{\pi}{4}}{\pi} \quad \left[[8];\ \text{ур. } (3.6) \right];$$

этом автор отмечает, что в отличие от Дебая [3] он не пренебрегает ном $\frac{\pi}{4}$. В данном случае, как было выше показано, при правильном ете указанное отличие не должно иметь места.

В результате авторы приходят к неправильному выводу, что суммиро ие объемных колебаний не дает поверхностного эффекта и, например, «число возможных объемных колебаний оказывается в точности одиовым в случае шара с закрепленной и свободной поверхностью»]; стр. 430).

Тот факт, что в указанных работах «эффект нулевых квантовых чисел» лся незамеченным, объясняется, таким образом, случайным совпаием результатов двух ошибочных расчетов.

Из сказанного выше очевидно, что уравнение для вычисления общего ла степеней свободы [ср. уравнение (5.12) в работе [10] и уравнение) в работе [8]] и основанные на этом уравнении формулы для вычиния свободной энергии тела и зависимости поверхностного натяжения емпературы также неверны.

Точные уравнения для вычисления общего числа акустических колеий и энергии тела с учетом «эффекта нулевых квантовых чисел» сожатся в нашей работе [2].

Пользуюсь случаем выразить благодарность проф. А. А. Жуховицу за ряд ценных указаний, сделанных при обсуждении данной работы.

Выводы

1. Проведен расчет поверхностного сгущения энергии электронного газа, заключенного в сферу.

2. Результат расчета совпадает с полученным ранее [1] для кубического тела, что показывает независимость эффекта от формы тела.

3. Указаны ошибки в работах Френкеля и Губанова по вычислению энергии акустических колебаний с учетом влияния поверхности.

Москва

Поступила 20. X. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Брегер, А. Жуховицкий, Журн. физ. хим., **20**, 355, 1946.
2. А. Брегер, А. Жуховицкий, ibid., 20, 1459, 1946.
3. P. Debye, Ann. Physik (4) **39**, 789, 1912.
4. R. Ortvay, Ann. Physik (4) **42**, 745, 1913.
5. Rayleigh, Nature 72, 54, 243, 1905.
6. J. H. Jeans, Phil. Mag. **10**, 91, 1905.
7. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, стр. 292 и след. Изд. АН СССР, 1945.
8. Я. Френкель, А. Губанов, ЖЭТФ **16**, 435, 1946.
9. H. Weil, Math. Ann. **71**, 441, 1911.
10. А. Губанов, ЖЭТФ **16**, 423, 1946.
11. См., например, P. Debye, Ann. Phys. (4) **30**, 57, 1909.
12. E. Jahnke, F. Emde, Funktionen-Tafeln, S. 102, Leipzig, 1909.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ И ДИСКУССИЯ

ЭНТРОПИИ ВЕЩЕСТВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

К. Б. Яцимирский

В Журнале физической химии (том 20, стр. 941, 1946) опубликована статья Е. Н. [Гап]она, в которой приводится сводка вычисленных автором «Стандартных энтропий [ион]ов в кристаллическом состоянии».

Ниже приводится составленная нами таблица, в которой помещены значения энтро[пи]й, вычисленные с использованием данных Е. Н. Гапона, и экспериментальные зна[чен]ия, найденные различными авторами для 30 соединений.

[Со]едине-ние	Значение энтропии: вычисления по данным Гапона	Значение энтропии: эксперимен-тальн.	Раз-ность	Источник
				Anderson:
O	21	16,8	4,2	J. Am. Chem. Soc. 57, 429, 1935
O	17	13,0	4,0	» 57, 429, 1935
CO_3	31	26,7	4,3	» 56, 340, 1934
CO_3	27	23,2	3,8	» 56, 340, 1934
S	16	13,5	2,5	» 53, 476, 1931
S	21	18,7	2,3	» 53, 476, 1931
CO_3	25	20,5	4,5	» 56, 849, 1934
CO_3	27	31,3	—4,3	» 56, 849, 1934
$_2S$	26	28,9	—2,9	» 54, 107, 1932
$_2CO_3$	29	32,5	—3,5	» 55, 3621, 1933
				Latimer, Hicks, Schutz: 1, 424, 1933
SO_4	43	31,5	11,5	J. Chem. Phys.
$SO_4 \cdot 2H_2O$	52	45,7	6,3	» 1, 424, 1933
				Shomate, Kelley:
$(NO_3)_2$	40	46,2	—6,2	J. Am. Chem. Soc. 66, 1490, 1944
$(NO_3)_2$	36,5	39,2	—2,7	» 66, 1490, 1944
				Moore, Kelley:
SO_4	37	26,8	10,2	J. Am. Chem. Soc. 64, 2949, 1942
SO_4	35	25,7	9,3	» 64, 2949, 1942
gSO_4	28,5	21,9	6,6	» 64, 2949, 1942
$_2SO_4$	48	42,0	6,0	» 64, 2949, 1942
				Latimer, Ahlberg:
NO_3	33,5	38,1	—4,6	J. Am. Chem Soc. 54 1900, 1932
				Stephenson, Hooleg:
H_2PO_4	38	32,2	5,8	J. Am. Chem. Soc. 66 1397, 1944
				Kelley, Moore:
Cl_2	31	28,0	3,0	J. Am. Chem. Soc. 65 1264, 1943
				Kamtike:
SO_4	32	25,7	6,3	Zbl. II 335, 1935
				Kelley:
S	17	13,8	3,2	U. S. Bur. Mines Bull. 350, 1932
Cl	26,5	24,8	1,7	» »
Br	29,5	26,8	2,7	»
J	31,5	29,9	1,6	» »
				Latimer, Hicks, Shutz:
$_2SO_4$	52	47,8	4,2	J. Chem. Phys. 1 424, 1933
				Kelley:
$_3N_2$	—4	12,0	16,0	U. S. Bur. Mines Bull. 407, 1937
$_3N_4$	10	45,4	35,4	»
$nSiO_3$	25	21,3	3,7	J. Am. Chem. Soc. 63 2750, 1941

Из приведенных в таблице данных (количество примеров можно было бы увеличит можно видеть, что вычисленные и экспериментальные значения энтропии почти всех случаях значительно отличаются друг от друга, причем разница колеблется пределах от — 6,2 до + 35,4 энтропийных единиц (cal·grad).

Для нитрида же бериллия, по Е. Н. Гапону, получается отрицательное значен энтропии.

Не возражая против правила аддитивности энтропий для типичных ионных со динений, формулированного Улихом, мы полагаем, что приведенные Е. Н. Гапоном зн чения для ряда ионов не могут считаться достоверными и нуждаются в пересмот (автор использовал только данные, помещенные в «Справочнике технической энцикл педии» (1933 г.), и данные Маколкина для CdO и Ag_2S). Что же касается энтропий соед нений со значительной долей ковалентной связи, то вряд ли в этом случае примени рассматриваемый метод.

Химико-технологический институт
Иваново

Поступила
17.XII.1946

Подписано в печать 13.V 1947 г. Печ. л. 7+1 вклейка Заказ № 443
А—04823 Уч.-изд. л. 11,9 Тираж 3400 экз. Цена 12 руб.

2-я типография Издательства Академии Наук СССР
Москва, Шубинский пер., 10

ИСПРАВЛЕНИЯ К СТАТЬЕ

Т. А. Поспелова, И. Я. Шляпинтох, Н. И. Кобозева и *Л. А. Николаева*

„ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННО-ОРГАНИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА МЕТОДОМ ТЕОРИИ АКТИВНЫХ АНСАМБЛЕЙ

I. Исследование каталитической гидратации ацетилена по Кучерову“

Журнал физической химии, 21, 1947

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
65	7 св.	уксуснокислого синтетического каучука	синтетического каучука
76	6—7 сн.	$p \simeq 90$ $p' \simeq 56$	$p = 56$
77	25 сн.	теории мозаики ансамблей	теории активных ансамблей
78	16—17 сн.	породы	природы
79	18 св.	$= \lg \gamma \cdot G; G$	$\lg \gamma; G$
80	11 св.	проделанные в лаборатории акад. А. Н. Несмеянова	предоставленными лабораторией акад. А. Н. Несмеянова
84	1 сн.	каталитических активных	биологически-активных

ИСПРАВЛЕНИЯ К СТАТЬЕ

Е. Н. Мартинсон и *Н. И. Кобозева*

„ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННО-ОРГАНИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА МЕТОДОМ ТЕОРИИ АКТИВНЫХ АНСАМБЛЕЙ

II. Исследование каталитической полимеризации ацетилена в виниловые производные“

Журнал физической химии, 21, 1947

(Стр. 94) Обозначения ◯◯◯ на рис. 9 относятся ко всем трем сериям опытов.

На стр. 95 пропущены рис. 10 и табл. 8.

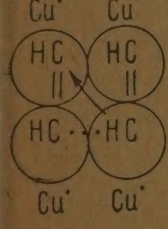


Рис. 10

Таблица 8

Температурный коэффициент

	CuCl (мг)	Активность $a_{30°}$ (см³ C_2H_2 за 40 мин.)	Активность $a_{60°}$ (см³ C_2H_2 за 40 мин.)	$\frac{a_{60°}}{a_{30°}}$	E, кал
«Гомогенная» среда	1. 600	4,05	5,40	1,33	6 150
	2. 300	3,00	4,08	1,36	6 568
	3. 200	2,02	2,75	1,36	6 568
На угле III	1. 16,20	4,50	5,00	1,11	2 250
	2. 4,00	1,50	1,70	1,13	2 680
	3. 4,00	1,50	1,75	1,16	3 290

СОДЕРЖАНИЕ

Предварительные сообщения и дискуссия

CONTENTS

Preliminary Communications and Discussion

Цена 12 руб.

ВНИМАНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в «Журнал физической химии», должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должны обязательно иметь направление учреждения. В конце статьи автором должно быть приведено название научного учреждения, в котором произведена работа.

2. Изложение работы должно быть дано в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения.

3. Статьи должны быть напечатаны на машинке, с двумя интервалами, без помарок и вставок, на одной стороне листа. Сокращения слов, кроме общеупотребительных, не допускаются. В редакцию предоставляется первый машинописный экземпляр.

4. Статьи должны быть оформлены в отношении расположения материала (заголовки, таблицы, цитируемая литература и т. д.) так, как это принято в ЖФХ.

5. Все формулы должны быть вписаны четко и ясно. Особенное внимание следует обращать на аккуратное изображение индексов и показателей степени.

6. Во избежание недоразумений и ошибок следует делать также ясное различие между заглавными и строчными буквами, для чего подчеркивать заглавные буквы снизу двумя черточками (например $\underline{\underline{S}}$). Греческие буквы должны быть обведены красным карандашом. Готические буквы — подчеркнуты синим карандашом.

7. Весь иллюстративный материал к статьям представляется отдельно, ни в коем случае не должен приклеиваться
к оригиналу; подписи к рисункам дол
жны быть даны отдельно.

8. На обороте оригиналов рисунко
должны быть указаны фамилия автора
название статьи и № рисунка.

9. Чертежи должны содержать вс
необходимые буквенные обозначени
(кривых, отдельных деталей) и не со
держать никаких лишних обозначени
и подписей. Надписи по возможност
должны быть заменены цифрами ил
буквенными обозначениями, которы
должны иметь пояснение в тексте ил
в подписи к рисунку.

10. Авторы должны избегать повто
рения одних и тех же данных в табли
цах, графиках и тексте статьи.

11. Места, предназначенные к набор
петитом, должны быть отмечены вер
тикальной чертой на полях.

12. Цитируемая в статье литератур
должна даваться автором не в вид
подстрочных примечаний, а общим спи
ском в конце статьи, с обозначение
в тексте статьи ссылки на цитируему
работу порядковым номером в квадрат
ных скобках. Фамилии иностранны
авторов в тексте даются в русско
транскрипции.

Статьи, не удовлетворяющие указан
ным требованиям, будут возвращатьс
авторам.

В случае направления автору ста
тьи для согласования с ним внесенны
редакцией изменений сохраняется пер
воначальная дата поступления стать
в редакцию.

Редакция оставляет за собой прав
не вносить сделанных автором в кор
ректуре изменений текста первоначальн
но представленной рукописи статьи ил
дополнений к нему.